

SÉRIE A. N° 1002

N° D'ORDRE :

1837

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FAILLEBIN

Ancien Agrégé-Préparateur à l'École Normale Supérieure
Chef du Laboratoire de la Manufacture Nationale des Gobelins

1^{re} THÈSE. — HYDROGÉNATION D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES EN
PRÉSENCE DE NOIRS DE PLATINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Mars 1925 devant la Commission d'examen

MM. A. HALLER	<i>Président.</i>
LESPIEAU	} <i>Examineurs.</i>
E. BLOCH	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 1002

N° D'ORDRE :

1837

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FAILLEBIN

Ancien Agrégé-Préparateur à l'École Normale Supérieure
Chef du Laboratoire de la Manufacture Nationale des Gobelins

1^{re} THÈSE. — HYDROGÉNATION D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES EN
PRÉSENCE DE NOIRS DE PLATINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Mars 1925 devant la Commission d'examen

MM. A. HALLER *Président.*

LESPIEAU } *Examinateurs.*
E. BLOCH }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires..

P. PUISEUX
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.

R. UNIV.

BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Professeurs.....

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER..... Chimie organique.
JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET..... Electrotechnique générale.
WALLERANT..... Minéralogie.
ANDOYER..... Astronomie.
PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
HAUG..... Géologie.
H. LE CHATELIER..... Chimie générale.
G. BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie minérale.
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
ABRAHAM..... Physique.
CARTAN..... Mécanique rationnelle.
LAPICQUE..... Physiologie.
GENTIL..... Géographie physique.
VESSIOT..... Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON..... Physique générale.
DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY..... Physique.
CHARLES PEREZ..... Zoologie.
LEDUC..... Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND..... Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU..... Théories chimiques.
RABAUD..... Biologie expérimentale.
PORTIER..... Physiologie comparée.
DANGEARD..... Botanique.
MAURAIN..... Physique du Globe.
MONTEL..... Mathématiques générales.
WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCQ..... Biologie maritime.
N..... Géométrie supérieure.
HÉROUARD..... Zoologie.
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
PECHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER..... Chimie analytique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
GUILLET..... Physique.
JULIA..... Mathématiques générales.
MAUGUIN..... Minéralogie.
BLARINGHEM..... Botanique.
MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A M. LESPIEAU

Hommage de reconnaissance.

HYDROGÉNATION D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES EN PRÉSENCE DE NOIRS DE PLATINE

INTRODUCTION

La méthode d'hydrogénation par l'hydrogène en présence du noir de platine, puissante, souple, commode, a été appliquée à tous les domaines de la chimie organique et elle y a donné de brillants résultats.

L'application aux aldéhydes et aux cétones fut commencée par M. Fournier ⁽¹⁾ ; mais c'est à M. Vavon que l'on doit son emploi systématique pour transformer ces corps en alcools. Ce savant démontra la perfection de la méthode pour les aldéhydes de la série grasse, sa commodité pour les cétones (Vavon ⁽²⁾).

D'après cet auteur on ajoute aux composés à réduire un diluant dont le choix, peu important dans le cas des aldéhydes aromatiques, peut influencer beaucoup sur le rendement en alcool dans les autres cas ; certains solvants favorisent en effet la formation de carbure par une réduction plus avancée.

En essayant d'employer le noir de platine à l'hydrogénation des cétones du groupe de la benzalacétone, j'ai observé,

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 23.

⁽²⁾ *Comp. Rend.*, 1912, 153 et suivants.

à côté de l'effet du solvant sur l'allure de l'hydrogénation, l'influence dans ce cas beaucoup plus importante de la pureté du catalyseur. J'ai donc été amené soit à purifier soigneusement le platine, soit à lui adjoindre systématiquement certaines impuretés : composés du fer, de l'aluminium, silice. Ainsi observée dans l'hydrogénation d'une classe particulière de cétones l'influence de ces impuretés s'est retrouvée semblable dans l'hydrogénation d'un assez grand nombre d'autres cétones. L'application des mêmes catalyseurs à l'hydrogénation des aldéhydes a montré l'existence des mêmes phénomènes, à un moindre degré toutefois.

Le présent mémoire expose le résultat de ces recherches : je n'ai d'ailleurs pris mes exemples que parmi les corps que j'ai trouvés tout faits ou que j'ai pu faire aisément ; les faits mentionnés se généraliseraient sans doute encore.

Enfin abordant l'étude du mécanisme de ce phénomène nouveau, j'ai été amené à étudier les formes énoliques de cétones et à constater que, pour les composés possédant un hydrogène très mobile, la différence entre l'action du platine pur et celle du platine impur est particulièrement marquée. J'ai dû, pour cette étude, préparer du platine aussi pur que possible, je dirai donc quelques mots des méthodes employées pour arriver à ce résultat ainsi que de la technique suivie pour réaliser ensuite les divers catalyseurs.

Les travaux antérieurs, avoisinant la question traitée ici, n'ont rien mis d'analogue en évidence.

Les auteurs qui ont étudié l'influence des matières étrangères sur les métaux réduits, se sont surtout préoccupés de la variation d'activité en résultant pour le catalyseur. C'est ainsi que Paal et Windisch ⁽¹⁾ étudient l'influence de plusieurs métaux sur l'activité du platine employé à hydrogéner un composé non saturé. Ces auteurs concluent que le plus grand nombre des métaux mis en œuvre diminuent ou suppriment l'activité du platine.

(1) *Ber. d. ch. G.*, 1913, 46, 4010.

Dans un autre mémoire Paal et Hartmann ⁽¹⁾ s'occupent de l'influence toxique du mercure sur l'hydrogénation en présence d'hydrosol de palladium.

Les mêmes auteurs ⁽²⁾ étudient l'hydrosol de platine en présence des hydroxydes de fer, cuivre, zinc. Ces auteurs concluent que l'hydrate de fer est sans action sur la catalyse du gaz tonnant; l'hydrate de zinc accroîtrait la puissance du catalyseur après l'avoir diminuée.

Maxted ⁽³⁾ ajoutant divers composés au noir de palladium mesure les variations du pouvoir d'occlusion du catalyseur pour l'hydrogène. Enfin Rideal ⁽⁴⁾ et Iredale ⁽⁵⁾ s'occupent du rôle des colloïdes protecteurs tels que la gélatine sur les sols de platine.

Ce travail est divisé en 6 chapitres :

- 1^o Obtention des catalyseurs ;
- 2^o Hydrogénation des cétones aliphatiques ;
- 3^o Hydrogénation des cétones du groupe de la benzalacétone ;
- 4^o Hydrogénation des aldéhydes ;
- 5^o Hydrogénation des formes énoliques ;
- 6^o Essai de théorie des phénomènes.

⁽¹⁾ *Ber. d. ch. G.*, 1918, 51, 711.

⁽²⁾ *Ber. d. ch. G.*, 1918, 51, 894.

⁽³⁾ *J. of ch. Soc.*, 1921, 119, 225 et 1280.

⁽⁴⁾ *J. of Amer. ch. Soc.*, 1920, 42, 749.

⁽⁵⁾ *J. of ch. Soc.*, 1921, 119, 109 ; 1923, 121, 1536.

CHAPITRE PREMIER

OBTENTION DES CATALYSEURS

Le platine destiné à la préparation des catalyseurs contient généralement des métaux de la mine du platine et des métaux communs. L'obtention du platine pur est plus ou moins malaisée suivant la nature des impuretés qu'il renferme. La séparation d'avec les éléments communs est relativement facile, celle des métaux de la mine du platine est plus délicate. Il y a toutefois une certaine connexité entre les deux problèmes.

Préparation du platine pur.

Pour préparer du platine pur, j'ai traité du platine ordinaire par la méthode au plomb pour éliminer l'iridium (l'osmium et le ruthénium ne sont jamais présents dans le platine ordinaire). Ce platine obtenu contenait peut-être un peu de rhodium, très peu de palladium et des métaux communs, fer, plomb. J'ai appliqué la méthode des azotites pour l'élimination de ces derniers.

Pour enlever le rhodium on peut appliquer le procédé de Deville et Stas : traitement de la mousse de platine par le bisulfate de potassium fondu. Quant au palladium, il peut être précipité à l'état de cyanure palladeux par le cyanure de mercure. L'élimination de ces deux métaux se fait aussi par des cristallisations répétées d'un chloroplatinate peu soluble en solution bouillante assez fortement chlorhydrique. J'ai pris le chloroplatinate de potassium. Nous savons qu'il y a un faible entraînement, mais après deux cristallisations dans les conditions indiquées le chloroplatinate est sensiblement pur : on s'en aperçoit à sa couleur jaune franc. L'eau-

mère est jaune également et par concentration elle ne devient ni brune (palladium), ni rose (rhodium), d'ailleurs le cyanure de mercure ne donne aucun précipité, ce qui indique l'absence de palladium.

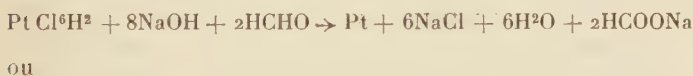
J'ai comparé le chloroplatinate de potassium ainsi obtenu à du chloroplatinate pur préparé par M. Péchard, les catalyseurs donnés par ces deux chloroplatinates se sont comportés de même façon.

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Le procédé employé est celui de Löw ⁽¹⁾. Il consiste dans la réduction de l'acide chloroplatinique en solution concentrée par le formol et la soude.

Pour préparer le catalyseur contenant du fer, que j'appelle, pour abrégé : platine fer, j'ai ajouté à la solution de platine du chlorure ferrique et j'ai encore traité le mélange par le formol et la soude. Dans le cas du platine pur, j'ai remplacé l'acide chloroplatinique par son sel de potassium.

En admettant que l'on arrive au platiné, la réaction peut être :



Noir de platine pur.

Nous verrons qu'il est important d'avoir un catalyseur ne contenant ni métaux étrangers, ni silice. Cela étant difficile à réaliser si l'on part de l'acide chloroplatinique, à cause de l'attaque du verre au cours de sa préparation, j'ai donc pris comme matière première le chloroplatinate de potassium pur recristallisé en solution chlorhydrique.

(¹) *Ber. d. ch. G.*, 1890, 23, 289.

La solution de formol nécessaire à la réduction a été préparée en dissolvant dans l'eau du formol gazeux obtenu en chauffant le trioxyméthylène dans un courant de gaz carbonique. La solution titrait 40 o/o en poids d'aldéhyde formique (Brochet ⁽¹⁾).

La soude employée a été obtenue par cristallisation de la soude pure commerciale ; à cet effet celle-ci est dissoute dans peu d'eau chaude de manière à ce qu'il y ait un peu moins de deux molécules d'eau pour une molécule de soude ; on opère dans une capsule d'argent. Par refroidissement on obtient une bouillie cristalline qui est essorée sur un double papier.

La recherche de la silice sur un échantillon par chauffage à 110° dans un creuset de platine de la solution chlorhydrique a été négative alors que le produit primitif traité de même et repris par l'eau donnait un très léger dépôt de silice.

La préparation du catalyseur a été faite dans un creuset de platine.

Voici un exemple :

Au mélange de :

Chloroplatinate de potassium . . .	25 g.
Eau	25 g.
Solution de formol à 40 o/o. . . .	37 g.

refroidi à — 5°, on ajoute peu à peu la solution

Eau	35 g.
Soude	20 g.

Cette addition dure deux heures.

Le mélange est abandonné jusqu'au lendemain ; on le filtre et on commence à le laver. Peu après se produisent les craquements qui ont été décrits par Löw.

Pendant ce temps on maintient le noir simplement

(¹) *Comp. Rend.*, 1896, 122, 201.

humide; quand les craquements ont cessé le catalyseur est lavé à fond, il est enfin séché dans le vide.

L'eau mère de la préparation du noir contient encore des traces de platine : elle est en général presque incolore ou se décolore assez vite en précipitant du noir pulvérulent. Au contraire lorsque les matériaux de départ renferment des corps susceptibles de donner des colloïdes, l'aspect du liquide qui filtre est entièrement changé; il est noir ou au moins jaune foncé et n'abandonne que plus lentement son platine sous forme d'écailles mordorées flottant à la surface et s'attachant au verre. Cela a lieu, en particulier, lorsqu'on prépare le platine silice et même le platine pur, si au lieu de chloroplatinate de potassium on a pris comme matière de départ l'acide chloroplatinique obtenu après des évaporations chlorhydriques en vase de verre.

Platine fer.

On réduit une solution d'acide chloroplatinique contenant du chlorure ferrique. La quantité de fer a été de 5 à 10 o/o du poids du platine.

Voici un exemple :

Résidu sec d'évaporation chlorhydrique (à 40 o/o de platine)	46 g.
Eau	46 g.
Solution de chlorure ferrique à 30 o/o	15 cm ³
Solution commerciale de formol à 40 o/o.	70 g.

On verse très lentement dans ce mélange énergiquement refroidi une solution de 50 g. de soude pure commerciale dissoute dans l'eau. Le noir de platine en se formant entraîne des composés du fer qui sont sous une forme gélatineuse. Aussi la préparation du platine fer a-t-elle une allure nettement différente de la préparation du platine pur. Les étapes intermédiaires de la réduction dont on peut supposer l'existence paraissent stabilisées, la réduction évolue plus lentement. Le mélange effectué est abandonné à lui-même 24 heures puis filtré.

Platine silice.

Pour le préparer on ajoute à l'acide chloroplatinique une solution de silicate de sodium additionnée d'acide chlorhydrique étendue (silice colloïdale). Pour 10 g. de platine, j'ai employé 2 cm³ de solution commerciale de silicate de sodium étendue à 10 cm³ et additionnée d'acide chlorhydrique.

La réduction s'accomplit comme ci-dessus. A la filtration le liquide passe noir et contient du platine colloïdal sans doute stabilisé par le silicate de sodium formé. Lorsque les craquements ont eu lieu le liquide filtre clair. La suite des opérations se passe comme pour le platine ferrique.

Platine aluminium.

L'échantillon de ce catalyseur que j'ai préparé contenait pour 5 g. de platine, 0 g. 5 d'alumine hydratée, que j'avais introduite sous forme de chlorure d'aluminium dans la solution d'acide chloroplatinique. Cette alumine avait été privée de toute trace de fer par dissolution dans la soude pure, filtration de l'aluminate, puis précipitation par le gaz carbonique. Les phénomènes ressemblent ici beaucoup à ceux qui ont lieu dans la précipitation du platine fer.

La préparation du catalyseur est conduite de la même manière que dans ce dernier cas.

Détails de préparation.

Pour obtenir un catalyseur actif il importe que la réduction ait lieu lentement, donc à basse température.

Supposons le mélange du composé de platine et de formol très refroidi. Pour amorcer la réduction il faut une grande quantité de soude. Cette réduction dégagant de la chaleur, la réaction risque de devenir trop rapide auquel cas le catalyseur serait de moins bonne qualité.

Inversement, si le mélange n'est pas assez refroidi, pour préparer néanmoins le catalyseur à basse température, on

est amené à verser la soude avec une extrême lenteur. C'est pourquoi l'obtention d'un bon catalyseur est plus difficile en partant du chloroplatinate de potassium plutôt que de l'acide chloroplatinique.

Dans le cas de l'acide chloroplatinique la réaction porte sur toute la masse de platine et commence plus tôt. Dans le cas du chloroplatinate la portion dissoute est seule intéressée. S'il y a eu retard et que la masse s'échauffe le chlorosel se dissout en plus grande abondance et la réaction s'accélère de plus en plus.

Lorsque la préparation est bien faite le mélange noircit très progressivement, on ne constate pas de dégagement gazeux sinon vers la fin et alors le mélange est pâteux, il est comme émulsionné par de fines bulles. Le dépôt précoce d'un précipité noir indique une préparation trop rapide et généralement manquée. Au moment où le mélange devient visqueux il y a lieu de l'agiter énergiquement pour éviter des échauffements locaux. Enfin lorsque l'addition de soude est terminée la masse dans laquelle la réaction n'est peut-être pas achevée ne doit pas s'échauffer trop rapidement. La présence de fer, de silice d'alumine favorise la préparation. Tout se passe comme si, la présence de ces corps gels ou colloïdes engendrait la stabilisation des termes de passage dans la réduction.

Au contraire dans le cas du platine pur la réaction donne d'avantage l'impression de se déclancher pour aboutir sans intermédiaires nettement visibles au stade final. D'ailleurs il est possible que les impuretés du platine entrent en réaction : ainsi dans la préparation du platine fer, quand on filtre le noir il passe un liquide contenant du fer en solution.

Les premiers lavages du catalyseur doivent être peu abondants et on les arrête dès que le liquide à filtrer devient colloïdal. On peut penser que le précipité, est à ce moment, partiellement constitué par un colloïde réversible coagulé par suite de la forte concentration en sel marin : en éliminant

celui-ci le colloïde se redissout. Si, interrompant le lavage, on laisse agir l'air, il se produit une oxydation et le colloïde devient irréversible, simultanément ont lieu les crépitements décrits par Löw. Les premiers lavages ont pour effet d'entraîner la grosse quantité de chlorure de sodium qui enrobeait le précipité et génèrait cette oxydation. J'ai observé, dans le cas d'un platine fer s'étant insuffisamment oxydé à l'air l'inflammation du filtre le contenant au sortir du dessiccateur. Pour 10 g. de platine on fait passer, dans ce lavage préliminaire, environ 100 cm³ d'eau. Dans le cas où il y a beaucoup de silice les craquements sont longs à se produire, sont peu intenses et se prolongent longtemps.

Le lavage des catalyseurs a été fait au moyen d'un appareil automatique jusqu'à ce que 50 cm³ d'eau de lavage concentrés à 2 cm³ ne donnent plus de louche par addition d'azotate d'argent. Dans le cas du platine fer et surtout du platine silice on peut mettre en évidence, outre le chlorure de sodium, de la soude, décelée en concentrant l'eau de lavage dans une capsule de nickel.

Dans le cas du platine silice cette alcalinité provient de l'hydrolyse du silicate de sodium qui s'est reformé et qui a été coagulé par le chlorure de sodium ; dans le cas du platine fer il semble que l'hydrate ferrique sous forme de gel adsorbe la soude, ce qui est admis par certains auteurs.

Définition du catalyseur.

Dans l'état actuel de la science on ne sait pas définir théoriquement un catalyseur : on peut seulement préciser la technique de sa préparation et la nature des corps qu'il permet d'hydrogéner.

Ayant un échantillon de noir de platine comment contrôlera-t-on son activité ? Un procédé simple consiste à faire accomplir par une portion du catalyseur une hydrogénation reconnue possible seulement pour des catalyseurs bien préparés : par exemple la transformation du benzène en cyclo-

hexane : Les catalyseurs que j'ai employés ont été ainsi essayés et leur équivalence résultait de ce que les vitesses d'hydrogénation ainsi que les quantités de gaz fixés par gramme de catalyseur étaient sensiblement constantes.

A posteriori cette définition s'affirme bonne : on constate qu'un platine hydrogénant vite le benzène, fixe rapidement l'hydrogène sur l'acétone, l'œnanthol, l'acétophénone, l'aldéhyde benzoïque par exemple, les produits obtenus pouvant être alcools ou carbures; que d'autre part ces platines ainsi équivalents fournissent des résultats toujours identiques sur le même corps. Nous pourrions donc parler d'hydrogénations d'un corps déterminé par le platine pur ou par le platine fer sans préciser autrement.

Fatigue et régénération du catalyseur.

M. Vavon et M. Willstätter ont montré que l'oxygène est nécessaire au catalyseur : celui-ci devenu incapable de poursuivre une hydrogénation recouvre son activité par exposition à l'air.

Auparavant le noir de platine à régénérer doit être complètement lavé.

L'éther anhydre est commode pour ce lavage.

Dans le cas du platine fer le lavage doit être très minutieux et il est même préférable de le commencer avec de l'alcool absolu qui mouille mieux le catalyseur. On remplace ensuite l'alcool par de l'éther.

Cette manipulation peut se faire au creuset de Gooch, elle est très facile. Il faut éviter que le platine simplement humide d'alcool subisse le contact de l'air, il y aurait alors risque d'échauffement. Cela n'a jamais lieu si le noir est toujours maintenu recouvert de liquide.

À la fin du lavage, lorsque l'éther est presque entièrement enlevé, il est bon, pour les catalyseurs très actifs, d'envoyer sur le platine un courant de gaz carbonique. On interrompt le courant gazeux pour faire tomber le catalyseur encore

humide d'éther dans un cristalliseur sans bec que l'on recouvre aussitôt.

L'oxydation du platine doit en effet se produire lentement à la faveur de la seule diffusion rendue d'ailleurs assez lente.

CHAPITRE II

CÉTONES ET COMPOSÉS CÉTONIQUES DE DIVERSES SORTES

ACÉTONE

M. Vavon a montré l'influence du solvant sur la marche de l'hydrogénation catalysée par le platine. La propanone prise pure lui a donné aussi du propane; étendue d'eau elle lui a fourni de l'alcool isopropylique.

J'ai observé le même changement dans l'orientation de la réaction sous l'influence d'un autre facteur : la pureté du platine employé. Dans les mêmes conditions la propanone pure m'a donné du propane avec le platine pur et de l'alcool isopropylique avec le platine fer.

L'acétone avait été régénérée de sa combinaison bisulfite-que par le carbonate de sodium puis distillée sur le permanganate de potassium.

Emploi du platine pur.

Voici un exemple d'opération :

Acétone.	20 g
Platine pur.	2 g.

Au début la vitesse d'hydrogénation est grande : 100 cm³ sont fixés en une minute et on a le tableau suivant :

Hydrogène absorbé	Temps pour absorber 100 cm ³
100	3 minutes
200	3 »
400	4 »
500	6 »
800	12 »

L'atmosphère gazeuse étant renouvelée par un courant d'hydrogène la vitesse revient à la valeur initiale :

Hydrogène absorbé	Temps pour absorber 100 cm ³
900	3 minutes
1200	4 »
1400	10 »

L'atmosphère gazeuse étant encore une fois renouvelée on a fixation de 100 cm³ en 3 minutes 30 secondes.

Il est évident qu'un gaz inerte remplit le récipient, et on sait que c'est du propane. Il se fait peut-être simultanément de l'alcool isopropylique, je ne l'ai pas vérifié; toutefois d'après la contenance du vase à réaction et la solubilité du propane dans les liquides organiques, l'alcool s'il existe ne doit être présent qu'en faible quantité.

Emploi du platine fer.

Le platine fer donne dans les mêmes conditions l'alcool isopropylique quantitativement.

Voici une expérience :

Acétone.	10 g.
Platine fer.	3 g.

La vitesse d'hydrogénation est comparable à celle de l'opération précédente : au début 100 cm³ se fixent en 2 minutes. Il y a absorption de 3 lit. 75 alors que la fixation d'une molécule exigerait 4 lit. 1.

A ce moment le catalyseur est devenu inactif mais l'arrêt d'absorption n'est pas dû à la présence de propane, car en renouvelant l'atmosphère par un courant d'hydrogène la fixation ne reprend pas. Le liquide recueilli est distillé. Il passe au début un peu d'acétone non hydrogénée, puis la température atteint vite 81°; il distille alors de l'alcool isopropylique avec les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,376 \quad d_{20} = 0,789 \text{ RM} = 17,45; \text{ calculée } 17,43$$

D'ailleurs le liquide obtenu distille complètement avant 82° , ce qui montre qu'il ne s'est pas fait de produit en C^6 .

Emploi du platine silice.

Le catalyseur fournit ici un résultat identique à celui que donne le platine pur : il se fait du propane. Je ne l'ai pas employé dans des conditions identiques à celles réalisées dans les deux expériences ci-dessus. L'acétone était ici mélangée à de l'eau. Les proportions étaient les suivantes :

Acétone	5 g.
Eau	5 g.
Platine silice	2 g.

La vitesse est très faible : 100 cm^3 d'hydrogène ne sont absorbés qu'en 20 minutes.

Voici le tableau des vitesses après absorption des volumes indiqués à gauche

cm^3 absorbés	Temps pour absorber 100 cm^3
100	20 minutes
350	20 »
500	42 »
600	53 »

L'atmosphère étant alors renouvelée par un courant d'hydrogène l'absorption reprend ainsi que l'indiquent les nombres suivants :

700	20 minutes
800	21 »

Il se fait un gaz inerte dans l'appareil ; d'après ce que nous savons ce ne peut être que du propane. Le platine employé était d'ailleurs partiellement passé en solution colloïdale.

MÉTHYLÉTHYLACÉTONE

Nous trouvons ici la même différence entre l'action du platine pur et celle du platine fer. Toutefois il s'y superpose une action de solvant comme nous allons le voir.

Emploi du platine pur.

La méthyléthylcétone a été hydrogénée sans solvant ; dans une opération j'ai pris :

Méthyléthylcétone . . .	20 g.
Platine pur	8 g.

Voici le tableau des vitesses (temps pour fixer 100 cm³) après absorption des volumes d'hydrogène indiqués en regard.

Cm ³ d'hydrogène absorbés	Temps pour absorber 100 cm ³
100	7 minutes 45 secondes
200	6 » 45 »
400	6 » 15 »
600	6 » 25 »
1 300	7 » 20 »
1 700	11 » 5 »

Le butane normal qui peut se former pendant l'opération bout à + 1° ; il doit, comme pour le propane dans le cas de l'acétone, troubler l'hydrogénation en remplaçant peu à peu l'hydrogène. Le butane formé a un volume égal à la moitié de celui de l'hydrogène absorbé, mais il est soluble à 25 volumes environ dans les dissolvants organiques ; cela fait ici environ 600 cm³ demandant 1.200 cm³ d'hydrogène, il faut ajouter à cela le double de la capacité offerte aux gaz dans l'appareil à hydrogéner ici 300 cm³, soit 600 cm³ d'hydrogène à ajouter.

Donc, après absorption de 1 800 cm³ de gaz si l'hydrogénation a donné quantitativement du butane, la vitesse doit avoir beaucoup diminué. On constate effectivement qu'après absorption de 1 700 cm³, la vitesse est la moitié de ce qu'elle était au début. L'atmosphère ayant été renouvelée par un courant d'hydrogène on a la nouvelle vitesse :

Cm ³ d'hydrogène absorbés	Temps pour absorber 100 cm ³
1 800	6 minutes 5 secondes

c'est-à-dire celle du début. Puis l'opération se continue, la vitesse décroissant doucement sans que l'on obtienne un arrêt net. Il semble que la réaction soit orientée autrement, qu'il ne se fasse plus de butane. Cela est probablement dû à la présence de l'eau formée. Après avoir fixé 3 lit. 8 l'opération est arrêtée.

Pour vérifier la présence du butane je mesure approximativement la densité du gaz dissout.

A cet effet, après séparation du catalyseur le liquide est mis dans un petit flacon qu'il remplit entièrement. On fait une extraction du gaz dissous en mettant ce flacon en communication avec un petit ballon à robinet pesé, dans lequel on a fait le vide à 1/3 mm.

Après établissement de l'équilibre, le ballon est pesé, puis ouvert sur l'eau pour connaître la pression du gaz et enlever la méthyléthylcétone présente par dissolution dans l'eau. Le jaugeage du ballon donne son volume.

42 cm³ du gaz traité pèsent 0 g. 088 sous la pression normale : le litre de ce gaz pèserait 2 g. 1. Pour le butane ce serait 3 g. 2. Le nombre obtenu est peu précis, il montre toutefois la présence d'un gaz lourd souillé sans doute d'air et d'hydrogène.

Le liquide est distillé : il passe à 77° de la méthyléthylcétone entraînant de l'eau puis la température s'élève un peu et on obtient le reste de la cétone inaltérée. Le résidu de la distillation est traité par un peu de bisulfite de sodium pour éliminer la cétone restante. Le liquide surnageant est séché sur le sulfate de cuivre anhydre puis caractérisé c'est de l'alcool butylique secondaire : comme le montrent ses constantes :

$$n_D^{17} = 1,3988 \quad d_{17} = 0,805; \text{RM} = 22,22; \text{calculée } 22,03$$

Point d'ébullition : 100°.

Emploi du platine fer.

J'ai répété cette hydrogénation dans les mêmes conditions que précédemment mais en employant le platine fer.

J'ai opéré sur :

Méthyléthylcétone	25 g.
Platine fer	8 g.

La fixation d'une molécule d'hydrogène correspondrait ici à 8 lit. 3. Le gaz est absorbé rapidement :

au début 100 cm³ en 52 secondes ; après fixation de 5 lit. 5
100 cm³ en 3 minutes 20 secondes. Il y a absorption de 7 lit. 8.

Le renouvellement de l'atmosphère n'augmente pas la vitesse ; à aucun moment il n'y a eu de trouble indiquant la formation d'eau. Après séparation du catalyseur le liquide est distillé, il ne passe pas d'eau et après départ de la faible quantité de cétone non hydrogénée la température se fixe à 99°-99°5, il distille alors de l'alcool butylique secondaire ainsi que le montrent les constantes.

$$n_D^{20} = 1,3973 \quad d_{20} = 0,806, \text{ RM} = 22,12; \text{ calculée } 22,03$$

La différence entre les modes d'action des deux platines est nette, moins toutefois que dans le cas de l'acétone. L'oxygène cétonique est plus stable dans la méthyléthylcétone que dans l'acétone, et l'influence d'une petite quantité d'eau suffit pour gêner la transformation de la méthyléthylcétone en carbure.

MÉTHYLPROPYLCÉTONE

Nous allons trouver encore ici nettement la différence entre l'action du platine pur et du platine fer.

Emploi du platine pur.

10 g. de méthylpropylcétone sont traités par l'hydrogène en présence de 2 g. de platine pur ; il est fixé 1 lit. 8 de gaz. Le liquide est trouble sans doute par présence d'eau ; il est refroidi avant la séparation du catalyseur pour éviter la perte de pentane s'il s'en trouve.

A la distillation on constate effectivement la présence de ce carbure passant à 35°. Après séjour sur le sodium il a l'indice $n_D^{18} = 1,362$ qui est bien celui connu. Je n'ai pas recherché si tout l'hydrogène avait été employé à faire du pentane, me bornant à opposer cette hydrogénation à la suivante :

Emploi du platine fer.

Dans ce cas il se fait exclusivement le méthylpropylcarbinol, la cétone étant également hydrogénée sans solvant. J'ai employé :

Méthylpropylcétone.	10 g.
Platine fer	4 g.

Une molécule de gaz correspond à 2 lit. 8. La fixation a lieu comme dans le cas de la méthyléthylcétone, il y a absorption de la quantité théorique d'hydrogène. Le liquide distillé se montre formé d'un corps unique, il passe bien à 119° point d'ébullition du pentanol.

L'identification est satisfaisante :

$$n_D^{18} = 1,409 \quad d_{18} = 0,813, \text{ RM} = 26,75; \text{ calculée } 26,64$$

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE

J'ai étudié cette hydrogénation en présence de platine pur et de platine fer, j'ai également employé le platine silice et le platine aluminium. L'éther acétylacétique a été hydrogéné soit seul, soit dilué par l'alcool, l'éther ou l'hexane normal.

Ce corps est un de ceux pour lesquels les différences entre l'action du platine pur et celle du platine fer sont les plus marquées. Le mode d'action du platine aluminium est dans ce cas tout à fait comparable à celui du platine fer ; le platine silice lui-même qui, en général a sensiblement la même action que le platine pur, fournit ici un résultat comparable à celui du platine fer.

L'acétylacétate d'éthyle a été purifié avec soin : lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur le sulfate de sodium anhydre, il a été ensuite rectifié dans le vide.

Dans cette distillation il passe en tête des liquides acides, puis on recueille l'acétylacétate d'éthyle qui lorsqu'on distille lentement passe à 47° sous 12 mm.

ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE SANS SOLVANT

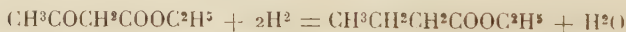
Emploi du platine pur.

Voici le détail d'une opération :

Acétylacétate d'éthyle . . .	26 g.
Platine pur	4 g.

La fixation d'une molécule d'hydrogène correspondrait ici à 4 lit. 8. Il est fixé 2 600 cm³ d'hydrogène. Au début 100 cm³ sont absorbés en 3 minutes. On retrouve 20 g. d'un liquide qui est soumis à la distillation sous pression réduite pour éviter l'action de l'eau à chaud sur l'éther acétylacétique, le distillat est recueilli dans un mélange réfrigérant afin d'éviter les pertes de butyrate d'éthyle, corps bouillant à basse température sous pression réduite.

Il passe avant 40°, sous 12 mm., 6 g. d'un liquide trouble au début : il s'est formé de l'eau dans la réaction. Après dessiccation sur le sulfate de cuivre anhydre ce liquide est redistillé, il passe presque entièrement à 120° sous la pression ordinaire. C'est du butyrate d'éthyle formé suivant la réaction :



Ses constantes physiques démontrent sa nature :

$$n_D^{23} = 1,3932 \quad d_{23} = 0,875, \text{ RM} = 31,64; \text{ calculée } 31,59$$

J'ai obtenu 4 g. 5 de butyrate d'éthyle soit 5 g. 8 pour les 26 g. d'éther acétylacétique de départ, ce qui correspond à la formation presque exclusive de ce corps puisque cela a exigé 2 300 cm³ d'hydrogène sur les 2 600 fixés.

Ainsi le platine pur appliqué à l'hydrogénation de l'acétyl-acétate d'éthyle transforme la fonction cétone presque exclusivement en fonction carbure.

Emploi du platine fer.

Le résultat de l'hydrogénation est totalement différent du précédent.

Voici un exemple :

Acétylacétate d'éthyle . . .	33 g.
Platine fer	8 g.

Une molécule d'hydrogène correspond ici à 6 lit. H_2 .

La vitesse de fixation de l'hydrogène est un peu plus faible : 100 cm³ sont fixés au début en 2 minutes 20 secondes. Il y a absorption de 4 lit. H_2 ; l'opération est reprise avec un échantillon de même poids du même platine afin d'enlever tout l'acétylacétate d'éthyle dont la séparation d'avec le β -oxybutyrate d'éthyle serait difficile.

La vitesse d'hydrogénation : 100 cm³ d'hydrogène fixés en 3 minutes, est comparable à celle du début.

On fixe 1 lit. H_2 d'hydrogène et l'opération doit être arrêtée la vitesse étant devenue insensible, la quantité théorique d'hydrogène a été absorbée.

On distille le produit de l'hydrogénation sous pression réduite en prenant soin de maintenir à -10° le récipient de condensation. On constate qu'avant 40° sous 12 mm. il ne passe sensiblement rien, il ne s'est donc pas produit de butyrate d'éthyle. Continuant la distillation lentement il passe de 50° à 70° un liquide contenant des traces d'éther acétylacétique non hydrogéné, en effet, il colore faiblement en rouge une solution de perchlorure de fer ; ce liquide est en très faible quantité : quelques gouttes.

Enfin on recueille le β -oxybutyrate d'éthyle, c'est-à-dire l'alcool secondaire dérivant de la cétone traitée.

Sur 27 g. de liquide recueilli on trouve 25 g. de ce dernier corps.

C'est bien le β -oxybutyrate d'éthyle comme le montrent ses constantes physiques.

$$n_D^{20} = 1,4210 \quad d_{20} = 1,008; \text{RM} = 33,20; \text{calculée } 33,11$$

Point d'ébullition 74° sous 11 mm.

Emploi du platine aluminium.

Les résultats dans ce cas sont presque identiques à ceux du platine fer.

Afin de pouvoir faire la comparaison avec ce dernier catalyseur, l'hydrogénation a été faite sans solvant.

J'ai pris par exemple :

Acétylacétate d'éthyle . . .	13 g.
Platine aluminium . . .	2 g.

Une molécule d'hydrogène correspond ici à 21,4.

La fixation de gaz a lieu à raison de 100 cm³ en 4 minutes 1/2 au début.

L'opération est arrêtée après absorption de 1150 cm³; on élimine le catalyseur, il reste alors 10 g. 5 d'un liquide qui est distillé sous 18 mm.

Il passe en tête un peu d'un liquide qui est condensé dans un mélange réfrigérant mais en bien trop faible quantité pour pouvoir faire sur lui la détermination d'une constante physique quelconque.

C'est vraisemblablement, d'après ce que nous savons, du butyrate d'éthyle; j'ajoute qu'il en possède l'odeur.

La distillation est ensuite poursuivie très lentement afin de chasser l'acétylacétate d'éthyle non hydrogéné. Sous 18 mm. il passe bien à 60° .

Enfin il reste l'alcool attendu donnant toutefois encore un peu avec le chlorure ferrique la réaction de l'acétylacétate d'éthyle. L'éther acétylacétique distillé à 60° est rectifié à nouveau sous 15 mm. pour en extraire un peu du produit d'hydrogénation qui aurait pu être entraîné.

A 55° distille l'éther acétylacétique; la queue de distilla-

tion passant à 75°-78° est ajoutée au résidu précédent et l'ensemble fractionné. On trouve 4 g. de β -oxybutyrate d'éthyle pur passant à 79° sous 15 mm.

$$n_D^{23} = 1,4189 \quad d_{23} = 1,012; \text{RM} = 32,93; \text{calculée } 33,11.$$

Pour les 13 g. de départ on a donc 5 g. de ce corps au lieu des 6 g. 3 qu'exige la théorie. Il y a donc ici avec le platine aluminium, sinon totalement, du moins en grosse majorité, transformation de la fonction cétone en fonction alcool secondaire.

Emploi du platine silice.

Le résultat obtenu avec ce catalyseur est intermédiaire entre ceux du platine pur et du platine fer.

Une opération a porté sur 13 g. d'éther acétylacétique en présence de 2 g. 5 de platine silice. Il est fixé 1400 cm³ d'hydrogène. Le liquide essoré pesant 9 g. 5 est traité comme dans les cas précédents. On trouve 1 g. de butyrate d'éthyle dont on constate l'identité avec un échantillon.

Après séparation du produit primitif non hydrogéné on trouve le β -oxybutyrate d'éthyle. Celui-ci est rectifié; j'en ai recueilli 2 g. 5 distillant bien à 78 sous 14 mm.

Si l'on se reporte aux 13 g. de produit de départ, l'hydrogène s'est fixé pour 2/5 en donnant le butyrate d'éthyle alors que le reste a fourni l'alcool secondaire.

Le β -oxybutyrate d'éthyle a été identifié par ses constantes physiques et sa réfraction moléculaire.

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTYLACETATE D'ÉTHYLE DANS L'ÉTHÉR

Emploi du platine pur.

Il se fait encore dans ce cas le butyrate d'éthyle en majeure partie.

Ainsi l'opération ayant été faite dans les conditions suivantes :

Acétylacétate d'éthyle	10 g.
Ether anhydre	100 g.
Platine pur	5 g.

Il a été fixé 2350 cm³ d'hydrogène, une molécule de gaz correspondant à 1850 cm³. Le liquide est desséché puis distillé.

Après le départ de l'éther la température monte et se fixe à 118°-119° sous 741 mm. On recueille ainsi 6 g. 5 de produit. Par une nouvelle rectification on en retire, passant à 119°, 4 g. 5 de butyrate d'éthyle pur ainsi que le montrent ses constantes physiques et sa miscibilité parfaite avec un échantillon type.

J'ai d'ailleurs déterminé son poids moléculaire par saponification, 2 g. 15 de matière ont exigé 18 cm³ 4 de solution normale de potasse d'où $M = 117$; calculé : 116.

Je me suis simplement attaché à voir s'il ne s'était bien fait que les corps attendus et non des produits de condensation par exemple; j'ai donc vérifié que le résidu de la séparation du butyrate d'éthyle distille ensuite complètement avant 80° sous 15 mm. Mais je n'ai pas isolé le β -oxybutyrate d'éthyle formé en trop petite quantité. Les 4/5 de l'hydrogène au moins, ont été employés à faire du butyrate d'éthyle.

Emploi du platine fer.

La contre-épreuve a été faite dans les mêmes conditions que l'expérience précédente sauf que le platine pur a été remplacé par 5 g. de platine fer.

Acétylacétate d'éthyle	10 g.
Ether anhydre	100 g.
Platine fer	5 g.

Il a été fixé 1500 cm³ d'hydrogène au lieu des 1850 représentant ici une molécule.

Le liquide est séché sur le sulfate de sodium anhydre.

Pour éviter l'entraînement du butyrate d'éthyle possible, l'éther est distillé doucement avec une longue colonne, il distille à 35°.

Les dernières portions sont redistillées et il est impossible d'y déceler la présence de l'éther butyrique.

La distillation est poursuivie sous 12 mm., l'appareil condensateur étant placé dans un mélange réfrigérant.

La température atteint de suite 50° et rien ne distille auparavant ; ce qui passe est constitué par un peu d'éther acétylacétique non hydrogéné. Puis la température monte très vite à 74°-75° et l'on recueille le β -oxybutyrate d'éthyle : j'en ai ainsi isolé 6 g. Tout le liquide a ainsi distillé. L'éther β -oxybutyrique a été caractérisé par ses constantes physiques :

$$n_D^{20} = 1,4210 \quad d_{20} = 1,003 \text{ RM} = 33,35 ; \text{calculée } 33,11$$

La portion 50°-74° en contient encore, mélangé à l'éther acétylacétique non hydrogéné.

Nous pouvons donc conclure que, en solution éthérée comme sans solvant le platine pur et le platine fer appliqués à l'hydrogénation de l'acétylacétate d'éthyle donnent des résultats entièrement différents, le platine fer transformant la cétone en alcool secondaire, le platine pur en carbure correspondant.

HYDROGÉNATION DANS L'HEXANE NORMAL

Nous allons retrouver ici la même différence dans l'action des différents platines.

Emploi du platine pur.

Le corps a été mis en solution à 10 o/o.

Acétylacétate d'éthyle	11 g.
Hexane normal	110 g.
Platine pur	9 g. 5

Une molécule correspond ici à 2 litres d'hydrogène ; il est fixé 3 800 cm³.

La vitesse d'absorption est très grande. Au début 100 cm³ d'hydrogène se fixent en 40 secondes. Le liquide à la fin de l'hydrogénation est légèrement trouble, il est séché, puis distillé. L'hexane passe à 68° sous 761 mm. mais il y a un léger entraînement de butyrate d'éthyle ainsi que l'indique le thermomètre qui atteint facilement 70°.

Cet hexane est rectifié lentement à nouveau, le résidu est joint à ce qui distille à 120°. On retire finalement 7 g. 5 de butyrate d'éthyle pur ainsi que le montrent ses constantes physiques :

$$n_D^{22} = 1,390 \quad d_{22} = 0,874; \text{RM} = 31,46; \text{calculée } 31,59$$

Il ne reste après le départ du butyrate d'éthyle qu'une faible quantité de matières distillant de 50° à 75° sous 12 mm. La très grande majorité de l'éther acétylacétique a été transformée en éther butyrique.

Emploi du platine fer.

Tout autre est le résultat en remplaçant le platine pur par du platine fer.

Si l'on met :

Acétylacétate d'éthyle	10 g.
Hexane	100 g.
Platine fer	8 g.

Il se fixe 1 800 cm³, la molécule correspondant à 1 lit. 85 la vitesse est au début de 100 cm³ par minute. A la fin de l'opération il ne semble pas y avoir d'eau formée, le liquide est limpide. Il est distillé lentement pour éviter l'entraînement de butyrate d'éthyle au cas où il s'en serait formé.

Après le départ de l'hexane il ne distille rien même en portant le contenu de l'appareil distillatoire à 140° ; il ne s'est donc pas formé d'éther butyrique.

La distillation est poursuivie sous pression réduite, elle commence à 60° et très vite la température monte à 77° sous 1/4 mm.; il distille le β -oxybutyrate d'éthyle dont on extrait 8 g.

J'ai constaté son identité avec un échantillon-type auquel le liquide obtenu est miscible sans stries. Il ne s'est donc formé que de l'éther β -oxybutyrique dans la réaction.

Comme dans les cas précédents, nous constatons l'action totalement différente des deux platines.

HYDROGÉNATION DANS L'ALCOOL

J'ai fait cette hydrogénation en employant seulement le platine pur.

Ici on n'a pas quantitativement le butyrate d'éthyle, mais un mélange des deux produits d'hydrogénation que nous avons déjà rencontrés.

Voici une opération.

Acétylacétate d'éthyle.	18 g.
Alcool absolu	70 g.
Platine pur.	10 g.

Au début il se fixe 100 cm³ d'hydrogène en 4 minutes 1/2; 2 400 cm³ de gaz sont absorbés.

A la distillation l'alcool passe d'abord, mais il y a entraînement de butyrate d'éthyle par l'alcool malgré un appareil rectificateur puissant.

On recueille 5 g. d'un mélange d'alcool et d'éther butyrique dont l'indice est $n_D^{25} = 1,366$.

Si l'on admet une variation linéaire de l'indice en fonction de la teneur du mélange en butyrate d'éthyle, les indices étant $n_D^{25} = 1,3594$ et $n_D^{25} = 1,3925$ pour l'alcool et le butyrate, on en conclut qu'il y a 20 o/o de butyrate soit 1 g.

On en recueille encore distillant de 118° à 120° sous la pression normale; on l'agite 2 jours avec du chlorure de

calcium sec dans l'éther, pour enlever l'alcool. Après départ de l'éther on en recueille 2 g. 5.

Les constantes sont bien celles du butyrate d'éthyle.

$$n_D^{25} = 1,3925 \quad d_{25} = 0,873; \text{RM} = 31,68; \text{calculée } 31,59$$

Ainsi il s'est formé 3 g. 5 de butyrate d'éthyle correspondant à 1 400 cm³ d'hydrogène. Les 1 000 cm³ restant ont dû servir à faire du β -oxybutyrate d'éthyle. On constate en effet la présence de ce corps en poursuivant la distillation sous pression réduite; après départ de l'acétylacétate non hydrogéné, il passe l'alcool secondaire correspondant à 78° sous 15 mm.

J'en ai recueilli 4 g., ce qui correspond à 700 cm³ d'hydrogène.

$$n_D^{24} = 1,4208 \quad d_{24} = 1,002; \text{RM} = 33,39; \text{calculée } 33,11$$

Il se forme ici les deux produits d'hydrogénation en quantité comparables.

Je n'ai pas appliqué le platine fer à l'hydrogénation de l'acétylacétate d'éthyle en solution alcoolique.

Le résultat n'est pas douteux, l'alcool tendant à favoriser la formation de l'alcool secondaire, celui-ci se formerait seul.

ÉTUDE DU β -OXYBUTYRATE D'ÉTHYLE

J'ai été amené à étudier l'hydrogénation du β -oxybutyrate d'éthyle pour résoudre la question suivante.

Devons-nous admettre que dans l'hydrogénation de l'acétylacétate d'éthyle, en présence de platine pur, il se fasse d'emblée le butyrate d'éthyle, ou pouvons-nous supposer qu'il se forme intermédiairement le β -oxybutyrate d'éthyle. Dans cette dernière hypothèse pour expliquer que dans le cas du platine pur l'on ne trouve presque pas de β -oxybutyrate

d'éthyle, il faudrait admettre que sa vitesse d'hydrogénation est très grande par rapport à celle du produit de départ.

Dans l'emploi du platine fer, au contraire, la vitesse d'hydruration du corps intermédiaire serait très petite par rapport à celle du produit de départ, et la réaction s'arrêterait au stade intermédiaire.

J'ai tenté l'hydrogénation du β -oxybutyrate d'éthyle dans l'éther et l'acétate d'éthyle en présence de platine; il ne fixe pas l'hydrogène, ce que sa formule explique.

J'ai d'ailleurs vérifié que le platine employé, incapable de fixer l'hydrogène sur le β -oxybutyrate d'éthyle pouvait hydrogéner l'éther acétylacétique pour donner tout de même le butyrate d'éthyle.

Voici un exemple dans le cas de la solution étherée :

β oxybutyrate d'éthyle	9 g.
Ether	100 cm ³
Platine pur	5 g.

Il est absorbé assez vite 40 cm³ d'hydrogène; au bout de 2 heures la fixation était de 75 cm³ et ne continuait pas. Cette absorption est vraisemblablement le fait du catalyseur qui se charge d'hydrogène et qui perd son oxygène.

La contre-épreuve fut faite avec un platine du même lot.

Acétylacétate d'éthyle	9 g.
Ether	100 cm ³
Platine pur	3 g.

Une molécule de gaz correspond à 2 lit. 7.

Pour absorber 100 cm³, il faut au début 3 minutes, après absorption de 1 litre, 9 minutes; il est fixé 1 lit. 5. Le liquide est distillé, après départ de l'éther on recueille 3 g. de butyrate d'éthyle passant à 120°, c'est-à-dire, comme nous le savons déjà que presque tout l'hydrogène absorbé a servi à faire du butyrate d'éthyle.

Nous voyons donc que le β -oxybutyrate d'éthyle n'est pas le terme intermédiaire dans la transformation en carbure de la fonction cétone de l'éther acétylacétique.

CHAPITRE III

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES CÉTONES PROVENANT DE SUBSTITUTIONS HYDROXYLÉES DANS LE NOYAU DE LA BENZALACÉTONE.

Je me suis occupé des O et P méthoxybenzalacétone, de la méthylvanillalacétone, de la pipéronalacétone ; je vais rappeler leurs préparations. La vanillalacétone que j'ai aussi étudiée, étant à fonction phénol, a une préparation un peu différente que je rappellerai ensuite.

PRÉPARATION GÉNÉRALE

Ces cétones sont obtenues régulièrement en condensant par la soude diluée les aldéhydes aromatiques avec l'acétone (Claisen).

Cette réaction est prépondérante et de beaucoup si l'on opère avec un excès d'acétone par rapport à l'aldéhyde aromatique. Par contre, l'emploi d'un excès relatif d'aldéhyde favorise la condensation d'une molécule d'acétone avec deux molécules d'aldéhyde ; il en est de même si l'on utilise la soude et plus encore la potasse concentrées.

Voici les quantités que j'ai employées régulièrement :

Aldéhyde	50 g.
Acétone	150 cm ³
Solution de soude à 1 o/o . .	100 cm ³

On agite énergiquement. Il se dégage de la chaleur, et à

la fin le liquide se prend en masse ; on abandonne deux jours. Il ne reste qu'à essorer et à faire cristalliser. L'eau bouillante est le dissolvant de choix, les produits de condensation plus poussée que celui cherché n'y étant pas solubles.

Dans le cas de la vanillalcétone ou de la salicylalcétone on fait le dérivé sodé de la fonction phénol et c'est ce dérivé que l'on condense avec l'acétone sous l'influence d'une solution diluée de soude.

Voici un exemple où l'on a pris :

Vanilline	50 g.
Acétone	150 cm ³
Solution de soude à 10 o/o . .	145 cm ³

Cela revient à condenser le dérivé sodé correspondant à 50 g. de vanilline, avec l'acétone en présence de 150 cm³ de soude à 10/o.

Le liquide d'abord jaune rougit de plus en plus, on abandonne quatre jours. On libère ensuite les phénols par l'acide chlorhydrique. Le temps nécessaire à la condensation est plus long que dans le cas des aldéhydes à seules fonctions éther oxyde de phénol.

Pour l'o-anisalacétone, la méthylvanillalacétone, les matières premières étant respectivement l'aldéhyde salicylique et la vanilline, j'ai été amené à faire des méthylations de fonctions phénols.

Je me suis adressé au sulfate diméthylque suivant le procédé général que Rosenmund ⁽¹⁾ a employé pour la méthylation de la vanilline :

Quelques propriétés générales.

Ces cétones sont des solides blancs plus ou moins jaunâtres un peu solubles dans l'eau bouillante (environ 4 g. par

(1) *Ber. d. ch. G.*, 1910, 43, 3415.

litre) d'où elles recristallisent par refroidissement. Elles possèdent une double liaison éthylénique et fixent aisément une molécule d'hydrogène, en présence de noir de platine ou de palladium, pour donner les cétones saturées.

Cétones saturées.

Ce sont des corps incolores donnant en général un dérivé bisulfite, une oxime, une semicarbazone.

Alcools.

A ces cétones saturées correspondent des alcools secondaires dont j'ai poursuivi la préparation par la méthode d'hydrogénation au noir de platine.

Dans le cas présent les résultats sont très variables suivant le noir de platine employé. Ainsi le noir obtenu à partir du platine purifié ne fournit presque pas de l'alcool secondaire attendu; diverses réactions se produisent simultanément avec fixation de plusieurs molécules d'hydrogène: destruction de la fonction cétone avec élimination d'eau, attaque des fonctions éther oxydes phénoliques, hydrogénation du noyau aromatique; il se forme donc plusieurs corps.

Au contraire l'emploi d'un platine moins pur, et en particulier contenant du fer permet d'obtenir un seul produit d'hydrogénation; l'alcool secondaire correspondant à la cétone, les parties de la molécule autres que la fonction cétone étant respectées et cela avec un rendement quantitatif.

Les deux processus d'hydrogénation s'observent déjà non seulement à partir des cétones saturées mais à partir des cétones initiales.

Employant donc du platine fer, j'ai préparé à partir des cétones saturées en question les alcools secondaires correspondants.

Par opposition, j'ai hydrogéné deux de ces cétones en présence de platine pur et j'ai isolé la plupart des produits formés. Pour pouvoir mener à bien ces séparations je me suis adressé aux cétones les plus simples du groupe : les *o*- et *p*-méthoxylbenzalacétone.

D'après cette étude on pourra prévoir qualitativement ce que fournirait l'emploi du même platine pur dans le cas des autres cétones étudiées ici. Le problème serait alors compliqué par la présence d'un plus grand nombre de substitutions du noyau benzénique.

Je m'occuperai successivement des diverses cétones mentionnées, à propos de chacune desquelles j'étudierai l'alcool correspondant, et, le cas échéant, les produits d'hydrogénation plus poussée, obtenus par l'emploi du platine pur.

O-MÉTHOXYBENZALACÉTONE :

β -(méthoxy-2-phényl) VINYLMÉTHYLACÉTONE

Cette cétone a été obtenue par Heilbroun et Buck ⁽¹⁾ par méthylation de la salicylalacétone, ou par le procédé de Claisen, à partir de l'aldéhyde méthylsalicylique. Elle se présente en cristaux blanc jaunâtre, fondant à 50°, bouillant à 174° sous 1/4 mm. ou 118° sous 1/2 mm. ou 108° sous 1/6 mm.

PRÉPARATION DE LA CÉTONE SATURÉE

Hydrogénation.

La fixation d'une molécule d'hydrogène a lieu facilement en présence de platine pur ou de platine fer. Il vaut mieux employer pour cette opération un catalyseur fatigué; avec le

(1) *J. of ch. Soc.*, 1921, 119, 1500.

platine pur surtout très actif, le stade cétone saturée est dépassé, bien avant que la cétone mise en œuvre ait totalement disparu.

Avec le platine fer cela est beaucoup moins marqué l'hydrogénation de la double liaison, et ensuite de la fonction cétone sont vraiment successives. Cependant, comme le veut la loi d'action de masse, il se fait un peu d'alcool et d'autant moins que le platine est moins actif.

J'ai opéré soit dans l'acide acétique, soit dans l'acétate d'éthyle, soit dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'alcool.

Le résultat est le même.

Voici un exemple d'opération :

O-méthoxybenzalacétone	38 g.
Acétate d'éthyle	250 g.
Platine fer	3 g. 5

La fixation d'hydrogène est rapide : au début 100 cm³ en 2 minutes.

Après fixation de 51.6 (51.4 pour une molécule) la vitesse diminue beaucoup, l'opération est arrêtée. On sépare le catalyseur puis chasse le solvant. On traite alors par le bisulfite de soude en présence d'éther. Il se produit un abondant précipité de la combinaison bisulfitique, on le recueille après l'avoir lavé, et on en régénère la cétone par le carbonate de sodium.

O-Méthoxybenzalacétone.

C'est un liquide incolore, à odeur légèrement vireuse, qui distille à 147° sous 10 mm., 89° sous 1/3 mm., 81° sous 1/6 mm.

$n_D^{18} = 1,5215$ $d_{18} = 1,050$; RM = 51,66; calculé pour C¹⁴H¹⁴O²: 51,31

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie a donné :

Matière 1,095, acide acétique 30,160 ; abaissement 0°75 d'où $M = 189$; calculé : 178.

Analyse :

Subst. 0,1974 ; $\text{CO}_2 = 0,5309$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1442$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}_2$
C o/o.	73,35	74,15
H o/o.	8,10	7,86

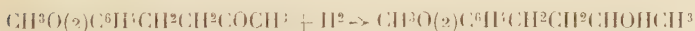
Je n'ai pas pu faire l'oxime de cette cétone par action du carbonate de sodium sur une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et de cétone, pas plus que la phénylhydrazone par action directe de la phénylhydrazine.

HYDROGÉNATION DE L'O-MÉTHOXYBENZYLACÉTONE

1° *Emploi du platine fer.*

Préparation de l'alcool secondaire.

La réaction est :



J'ai employé comme solvant l'acétate d'éthyle et l'acide acétique.

Voici une opération :

O-méthoxybenzylacétone	20 g.
Acétate d'éthyle.	100 g.
Platine fer	8 g.

Au début il se fixe 100 cm³ d'hydrogène en 27 secondes. La vitesse décroît ensuite régulièrement, et devient pratiquement nulle après fixation d'une molécule (2 lit. 8). Dans l'acide acétique la réaction se passe de même. Après séparation du catalyseur on chasse l'acétate d'éthyle par distilla-

tion. On élimine alors les traces de cétone pouvant rester, par le bisulfite de soude en présence d'éther. La solution éthérée est séparée et lavée; après séchage on chasse l'éther. Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite. Il passe à point fixe, il n'y a donc qu'un seul corps. Le rendement est théorique.

O-méthoxy-4-phénylbutanol-2.

Cet alcool est un liquide incolore d'odeur forte rappelant l'œillet; il bout à 144° sous 13 mm. ou 90°-91° sous 1/2 mm., il a les constantes suivantes :

$$n_D^{18} = 1,5245 \qquad d_{18} = 1,044$$

$$\text{RM} : 52,79; \text{calculée pour } \text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^2 : 52,65$$

Analyse :

$$\text{Subst.} : 0,2505; \text{CO}^2 = 0,6371; \text{H}^2\text{O} = 0,1964;$$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^2$
H. . . .	8,70	8,88
C. . . .	73,29	73,33

Dans le but d'achever la caractérisation de l'alcool considéré, j'ai préparé son éther benzoïque.

Benzoate de l'alcool.

Pour le préparer on fait agir le chlorure de benzoyle (2 mol.) sur l'alcool (1 mol.) et on chauffe à 140° pendant 2 heures. La méthode de Baumann échoue ici; et malgré l'excès de chlorure de benzoyle et le long temps de chauffe, l'éthérification n'est pas complète; cet alcool est, on le voit, difficile à éthérifier.

Par distillation dans le vide on obtient un corps huileux, bouillant à 212° sous 9 mm. ou 163° sous 1/3 mm.

Ses constantes sont :

$$d_{18} = 1,0995$$

$$n_D^{18} = 1,5500$$

d'où :

$$RM = 82,28 ; \text{calculé pour } C^{18}H^{20}O^3 : 81,93$$

J'ai déterminé le poids moléculaire par saponification ;
matière : 2,149 ; cm^3 de soude normale : 7,65 d'où :

$$M = 280 ; \text{calculé} : 284$$

2° *Emploi du platine pur.*

Dans ce cas, les corps qui peuvent prendre naissance sont nombreux.

Nous savons en effet par les travaux de M. Lespieau et de ses élèves que certains éthers-oxydes de glycols acétyléniques peuvent, au cours de l'hydrogénation de la triple liaison existant dans la molécule, être scindés partiellement en carbure et éthers oxydes de monoalcools, par l'hydrogène en présence de noir de platine.

Ainsi les éthers oxydes méthyliques de l'octadiine-diol, de l'hexadiine-diol, donnent, outre les éthers-oxydes des glycols saturés correspondants, de l'octane, de l'hexane, et les monoalcools correspondants (Lespieau ⁽¹⁾).

De même l'éther diméthylique du pentine-diol donne en plus du diéther-oxyde attendu, de l'éther-oxyde méthylique du pentanol (Lespieau ⁽²⁾).

Si nous considérons des alcools, ainsi l'octadiine-diol 1,8, il fournit par l'hydrogène en présence du noir de platine un mélange d'octane-diol 1,8 et d'octanol 1 (Lespieau ⁽³⁾). Les glycols $RR'C(OH)C \equiv CC(OH)RR'$ donnent par le même pro-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 1910, 150, 1761.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 1912, 154, 886.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 1914, 158, 1187.

cédé, en partie les glycols saturés, en partie les alcools $RR'C(OH)CH^2CH^2CHRR'$ Salkind ⁽¹⁾.

D'ailleurs même le noir de palladium peut réaliser cette dernière réaction et même fournir en majorité les carbures saturés $RR'CHCH^2CH^2CHRR'$ (Dupont ⁽²⁾).

Cependant il est à remarquer que les éthers oxydes ou les alcools à fonction simple ne sont pas touchés dans les mêmes conditions.

En général, au cours de l'hydrogénation d'une fonction il peut donc arriver qu'une autre fonction soit attaquée, qui isolément ne le serait pas.

Si nous considérons alors le groupe méthoxyphényl, on pourrait avoir :



Je n'ai pas constaté que la première de ces réactions ait lieu ; il ne se forme en effet ni méthane ni composé phénolique ; c'est la seconde réaction qui se produit. Mais elle ne se produit pas seule ; s'il y a attaque du groupe méthoxyphényl il y a toujours simultanément hydrogénation du noyau aromatique.

A partir de $CH^3OC^6H^4R$ on n'obtient pas $C^6H^5R + CH^3OH$ mais $C^6H^{11}R + CH^3OH$.

Enfin quelque chose d'analogue s'applique au cas de la fonction cétone : il se peut que celle-ci s'hydrogène seule pour donner une fonction alcool ou une fonction carbure, mais je n'ai jamais constaté qu'il se produise une hydrogénation du noyau ou une attaque de la fonction éther oxyde sans que la fonction cétone soit simultanément transformée.

Ceci nous permet de restreindre aux corps suivants l'énumération des produits possibles.

(¹) *J. Soc. Phys. Ch. Russe*, 1914, 45, 1875.

(²) *Comptes rendus*, 1913, 156, 1623.

Terme de départ :



Fixation de :

1 molécule d'hydrogène	(2)CH ³ OC ⁶ H ⁷ CH ² CH ² CHOHCH ³ (1)	1
2 molécules d'hydrogène	(2)CH ³ OC ⁶ H ⁷ CH ² CH ² CH ² CH ³ (1)	2
4 molécules d'hydrogène	(2)CH ³ OC ⁶ H ¹⁰ CH ² CH ² CHOHCH ³ (1)	3
5 molécules d'hydrogène	$\left\{ \begin{array}{l} (2)\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{10}\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3(1) \\ \text{C}^6\text{H}^{11}\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CHOHCH}^3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 5 \end{array} \right.$
6 molécules d'hydrogène	C ⁶ H ¹¹ CH ² CH ² CH ² CH ³	6

On constate qu'une molécule de cétone saturée fixe plusieurs molécules d'hydrogène. Nous montrerons corrélativement la présence dans le mélange en outre de la cétone de départ, des corps 1, 3, 5, 6, et la possibilité d'existence du corps 4.

Par contre le corps 2 semble manquer complètement.

Partie expérimentale.

J'ai employé comme solvants, l'éther acétique, l'acide acétique ainsi que dans le cas du platine fer.

Il semble cependant, toutes choses égales d'ailleurs qu'il se fixe un volume plus grand d'hydrogène en solution acétique que dans l'acétate d'éthyle. Comme il se produit plusieurs corps il est nécessaire de disposer d'une masse assez importante de matière. J'ai donc réuni les résultats de plusieurs hydrogénations accomplies avec des platines équivalents ou ayant recouvré leur activité après emploi, par lavage soigné et exposition à l'air.

Le corps de départ a été soit l'O-méthoxybenzalacétone, soit la cétone saturée qui en dérive.

H fixé sur la cétone saturée

1° O-méthoxybenzalacétone.		10 g.		
Acide acétique.		150 g.	1 mol. = 1.420 cm ³	5.900
Platine pur.		10 g.		
Il y a fixation de 7.300 cm ³ ; après fixation de 3.400 cm ³ la vitesse d'hydrogénéation est encore grande 100 cm ³ sont fixés en 80 secondes.				
2° O-méthoxybenzalacétone.		19 g.		
Acide acétique.		200 g.	1 mol. = 2.700 cm ³	8.800
Platine pur.		10 g.		
Fixé.		11.500		
3° Cétone saturée.		20 g.		
Acide acétique.		150 g.		
Platine de 1 régénéré.		10 g.		
Fixé.		5.700 au début 100 cm ³ en 32 secondes		5.700
4° Cétone saturée.		20 g.		
Platine de 2.		10 g.		
Fixé.		12.200 au début 100 cm ³ en 34 secondes		12.200
5° O-anisalacétone.		15 g.	après 9 litres 100 cm ³ en 140 secondes	
Platine de 3.		13.000		10.000
Fixé.				

Sur 74 g. d'O-méthoxybenzylacétone il a été fixé 1/3 lit. 5 d'hydrogène, soit 4 molécules 1/3.

J'ai réuni les liquides provenant de ces opérations. L'acide acétique a été ensuite distillé sous pression réduite afin d'éviter une éthérification possible des alcools produits, on a recueilli le distillat dans un mélange réfrigérant.

Cyclohexylbutane normal.

Au début il passe des produits très volatils ; on s'en aperçoit à la difficulté d'obtenir une basse pression. Nous verrons qu'il a dû se former de l'alcool méthylique qui distille ici.

L'acide acétique entraîne en outre un des produits de l'hydrogénation ; pour le séparer on congèle l'acide partiellement.

Après essorage des cristaux la partie liquide est traitée par un excès de soude et extraite à l'éther ; la solution éthérée est séchée puis distillée. Il reste un résidu peu abondant auquel on ajoute ce qui passe jusqu'à 60° sous 8 mm. dans la suite de la distillation du produit primitif.

L'ensemble est traité par le sodium en poudre pendant 3 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant dans le but de détruire, outre des traces d'acide acétique et d'eau de petites quantités d'éthers oxydes qui auraient pu être entraînées. On sait que si l'action du sodium sur les éthers oxydes simples est faible, ce métal attaque ceux de poids moléculaires élevés avec formation plus ou moins rapide d'alcoolates.

Le liquide est ensuite distillé.

On obtient un corps bouillant à 176°-177° sous 761 mm. c'est le cyclohexylbutane comme le montrent sa réfraction moléculaire et son analyse.

$$n_D^{17,5} = 1,4438$$

$$d_{17,5} = 0,8043$$

$$\text{RM} = 46,22 ; \text{calculée pour } \text{C}^{10}\text{H}^{20} : 46,03$$

Analyse :

$$\text{Subst.} : 0,1743 ; \text{CO}^2 = 0,5421 ; \text{H}^2\text{O} = 0,2195.$$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$
C. . . .	84,79	85,71
H. . . .	13,99	14,28

Ce carbure a été entrevu par M. Sabatier dans l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de la benzoylacétone ; ce savant n'en a pas donné les constantes physiques. Celles-ci sont assez voisines de celles des autres cyclohexylbutanes pour que l'on puisse y voir une confirmation supplémentaire de l'identité du corps obtenu.

Dans la suite de la distillation j'ai isolé et caractérisé le cyclohexyl-4-butanol-2, une faible quantité de l'alcool déjà étudié correspondant à la cétone saturée (2-méthoxyphényl) 4-butanol-2 et une quantité plus grande du même alcool hexahydrogéné. Enfin une faible portion de cétone inaltérée.

Pour éliminer les cétones possibles avant fractionnement, le mélange en solution étherée est agité avec du bisulfite pendant 2 jours. Il se forme quelques grammes de combinaison bisulfitique.

Les cétones régénérées de celle-ci se bornent à la cétone saturée de départ ainsi que le montre l'indice.

On distille l'éther et on traite le résidu par la potasse hydroalcoolique pendant 2 heures à l'ébullition pour détruire les acétates possibles. Après distillation de l'alcool, on reprend à l'éther, lave, sèche, puis on chasse l'éther. Le résidu est fractionné.

Etude du fractionnement.

Par distillation, on recueille les fractions suivantes :

Sous 14 mm.	1	60	jusqu'à	112	maximum vers	90
	2	112	»	128	»	120
Sous 1/2 mm.	3	75	»	90	»	87
	4	90	»	94		
	5	résidu non alcool				

Chacune de ces portions est redistillée :

Sous 9 mm.	10	jusqu'à	70	$n_D^{17,5} = 1,454$
	11	70	» 88	$n_D^{17,5} = 1,4618$
	12	88	» 100	$n_D^{17,5} = 1,464$

le résidu est joint à 2

Cyclohexyl-4-butanol-2

Les portions 12, 2, 3, 4 attaquent le bromure $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ avec dégagement gazeux ce qui indique la présence d'oxyhydriles.

On peut penser entre autres choses à la présence de cyclohexylbutanol dont le point d'ébullition est 112° sous 14 mm. Dans le but de faciliter la séparation d'un composé alcoolique je cherche à élever le point d'ébullition de cet alcool en le benzoylant.

Le mélange de 12 et 2 (33 g.) est traité par 35 g. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$ au réfrigérant ascendant sous pression réduite (afin d'éviter l'action destructrice de l'acide chlorhydrique sur les éthers-oxydes). On recueille par distillation sous 9 mm. des têtes jusqu'à 150° n'attaquant plus guère $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$: A.

Ensuite sous 1/3 mm. on recueille une importante portion à 138° - 139° qui redistillée sous la même pression passe à 137° (128° 1/6 mm., 191° sous 13 mm.). On a ici le benzoate de cyclohexylbutanol caractérisé par ses constantes physiques :

$$n_D^{14} = 1,510 \quad d_{44} = 1,010; \text{RM} = 76,99; \text{calculée} : 76,83$$

Du résidu de la distillation des benzoates je régénère les alcools par saponification par la potasse hydroalcoolique. Les alcools distillent de 108° à 130° sous 9 mm., la plus grosse partie vers 110° ; il n'y a presque que du cyclohexylbutanol déjà rencontré. Ainsi les fractions 12 et 2 fournissent le cyclohexylbutanol.

Il reste à étudier les portions 3, 4, 10, 11 et A.

(2-méthoxy-cyclohexyl) 4-butanol-2

La fraction 3 distillée sous 1/6 mm. donne les portions suivantes :

3 { $\begin{matrix} 31 \\ 32 \end{matrix}$ 74 jusqu'à 90 surtout 74-75 l'indice variant très peu : $n_D^{18} = 1,4655$

Le résidu est ajouté à 4 qui est distillé sous 1/6 mm. et donne les fractions :

41	74 jusqu'à 75	$n_D^{18} = 1,465$
42	75 » 76	$n_D^{18} = 1,4654$
43	résidu	$n_D^{18} = 1,4985$

Les fractions 32, 41, 42 peuvent contenir l'alcool cherché. Fractionnant à nouveau 32 sous 1/6 mm., on a quelques gouttes qui passent avant 74° contenant probablement encore un peu de cyclohexylbutanol. Au résidu j'ajoute 41 et 42 et je recueille le cœur de distillation passant à 73° sous 1/6 mm.

$$n_D^{20,5} = 1,4625 \quad d_{20,5} = 0,970$$

d'où :

$$RM = 53,48; \text{calculée pour } C^{11}H^{22}O^2 : 53,83$$

Analyse :

Subst. : 0 g. 1454; CO² : 0 g. 3764; H²O : 0,1492

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²² O ²
C	70,63	70,96
H	11,40	11,82

La précision pour l'hydrogène est faible; le produit est probablement souillé d'un peu de l'alcool phénylique correspondant, ainsi que l'indique la densité relativement forte. Il ne saurait cependant y avoir de doute sur l'identité du corps : l'indice convient à un corps contenant le noyau cyclohexanique.

D'ailleurs j'ai fait l'acétate de cet alcool.

Acétate.

L'alcool est chauffé avec un grand excès d'anhydride acétique à 130° pendant 8 heures afin d'être sûr de l'éthérification complète.

Par distillation après départ de l'acide acétique formé et

de l'excès d'anhydride, on recueille un produit passant à 133,5°-134° sous 9 mm. qui est l'acétate cherché; en effet :

$$n_D^{21,5} = 1,4540 \quad d_{21,5} = 0,972$$

d'où

$$RM = 63,52; \text{ calculée pour } C^{13}H^{24}O^3 : 63,39$$

J'ai de plus déterminé son poids moléculaire par saponification :

2 g. 05g de matière ont exigé 8 cm³ de soude normale :

d'où :

$$M \text{ trouvé} : 231; \text{ calculé} : 228$$

O-méthoxyphényl-4 butanol-2



Le résidu 43 fractionné très lentement sous très faible pression donne quelques gouttes de liquide à faible indice puis la température monte et finalement atteint 81° sous 1 6 mm.

La dernière goutte qui distille a un indice $n_D^{20} = 1,5235$ c'est-à-dire le même que celui de l'alcool correspondant à la cétone, auquel d'ailleurs ce liquide se mêle sans stries.

Retour sur les têtes de fractionnement.

Les portions 10, 11 et A.

A peut contenir des têtes de distillation passées dans 12. On enlève le chlorure de benzoyle en excès par ébullition avec une solution de potasse, puis on extrait à l'éther, lave, sèche et distille. De A je retiens ici ce qui passe jusqu'à 100° sous 9 mm., portion d'indice :

$$n_D^{18} = 1,467$$

nous avons ainsi la fraction A₁.

La portion 10 traitée à l'ébullition par le sodium en poudre plusieurs heures, puis distillée dans un appareil sans colonne passe de 178° à 180° et possède un indice $n_D^{18,5} = 1,4515$ alors que son indice primitif était 1,453.

On peut supposer que cette fraction est formée de cyclohexylbutane et d'un autre corps lentement attaqué par le sodium qui serait peut-être (2) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{10}\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$ (1):
(2) *méthoxycyclohexyl-4-n-butane*

A ce sujet le fractionnement de la portion 11 jointe à A₁, indique un point fixe aux environs de 85° sous 8 mm. mais je n'ai pu démontrer la présence du corps en question, n'ayant pas obtenu une quantité suffisante de matière distillant à point fixe.

De la mesure des indices de nombreuses fractions, il résulte que l'on se trouve en présence de composés cyclohexyliques, ces indices oscillant en effet de 1,451 à 1,467 à 18° .

Remarquons qu'aucune fraction ne permet de conclure à la présence de (2) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{C}^4\text{H}^9$ (1) dont on peut présumer que l'indice serait de l'ordre de 1,50.

Proportion des différents corps.

Il restait 5 g. de cétone non employée. Le cyclohexylbutanol est de beaucoup le corps prédominant; j'en ai isolé 30 g. pour 11 de méthoxycyclohexylbutanol et environ 3 de méthoxyphénylbutanol; le cyclohexylbutane pesait 2 g. Enfin, il reste ensemble environ 10 g. des fractions 10, 11 et A, ne réagissant pas sur $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$.

Nous mettons ainsi nettement en opposition les deux modes d'action du platine fer et du platine pur; le platine fer agissant sur le produit de départ donne l'alcool normalement dérivé de la cétone et ne semble que difficilement aller plus loin; le platine pur donne plusieurs corps. Les fournit-il d'emblée ou au contraire en passant par le même stade que fournit le platine fer, c'est-à-dire l'alcool correspondant?

Dans cette dernière hypothèse on ne devrait trouver que les produits d'hydrogénation de cet alcool ; or il se fait autre chose. Je reviendrai sur cette question à propos de l'anisalacétone.

Une autre raison qui fait croire à l'absence de stade intermédiaire c'est qu'il reste à la fin de l'hydrogénation de la cétone non attaquée. Enfin on ne constate à aucun moment une variation de la vitesse d'hydrogénation.

ANISALACÉTONE

3-(méthoxy-4-phényl) VINYLMÉTHYLCÉTONE



L'anisalacétone et la dihydroanisalacétone ou anisylacétone d'Harries sont très connues.

J'ai préparé la première à partir de l'aldéhyde anisique et de l'acétone, et j'ai ensuite obtenu l'anisylacétone par hydrogénation de l'anisalacétone en présence du platine fer.

Pour cette opération le solvant est à peu près indifférent.

L'anisylacétone (4) $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (1) est un liquide incolore, peu odorant, fondant à 9° 3/4 (Bourdiol, diplôme d'Etudes supérieures n° 191, Paris 1919).

HYDROGÉNATION DE L'ANISYLACÉTONE

1° *Emploi du platine fer.*

Préparation du p-méthoxyphényl-4-butanol-2.



J'ai employé comme solvant, soit l'acétate d'éthyle, soit l'acide acétique.

Voici un exemple d'opération faite dans l'acétate d'éthyle :

Anisylacétone	28 g.
Acétate d'éthyle	100 g.
Platine fer	8 g.

L'hydrogène se fixe sensiblement comme dans le cas de l'isomère ortho- : la vitesse, assez grande au début décroît régulièrement et devient négligeable après fixation de 31,8 d'hydrogène soit une molécule. Le solvant est chassé, on reprend à l'éther et on enlève par du bisulfite, le peu de cétone pouvant subsister. Il ne se fait que des traces de combinaison bisulfitique. La solution éthérée, lavée fournit après départ de l'éther, par distillation sous pression réduite, un liquide bouillant à point fixe. Il ne s'est donc fait qu'un seul corps. C'est l'alcool secondaire correspondant à la cétone saturée.

Cet alcool distille à 107° sous $1/2$ mm.; sa réfraction moléculaire est d'accord avec sa constitution :

$$n_D^{16} = 1,5249 \qquad d_{16} = 1,042$$

d'où :

$$RM = 52,91; \text{ calculée pour } C^{11}H^{16}O^2 : 52,65.$$

Le dosage du carbone et de l'hydrogène confirment également la nature du corps.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2159; CO^2 : 0 g. 4080; H^2O : 0 g. 1207.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{16}O^2$
C.	74,05	73,33
H.	8,91	8,88

C'est un liquide incolore peu odorant.

Afin de démontrer l'existence de la fonction alcool, j'en ai préparé deux éthers.

Acétate de p-méthoxyphénylbutanol.

On chauffe l'alcool avec un excès d'anhydride acétique à 140° pendant 2 heures. Le mélange est distillé sous pression réduite, enfin sous vide élevé. On a ainsi un liquide incolore bouillant à 104° sous 1/4 mm., 99° sous 1/6 mm. ou 160° sous 14 mm. ; $n_D^{21} = 1,4956$; $d_{21} = 1,0322$.

RM = 62,78 ; calculée pour $C^{13}H^{18}O^3$: 62,20.

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Acétate : 1 g. 926 ; solution normale de potasse : 8 cm³ 6.

M = 224 ; calculé : 222.

Benzoate de p-méthoxyphénylbutanol.

La méthode de Baumann appliquée à cet alcool ne donne pas de résultats satisfaisants, la plus grande partie de l'alcool reste inaltéré. Si l'on chauffe l'alcool en présence d'un excès de chlorure de benzoyle, l'éthérification se fait bien, on obtient un liquide huileux, distillant à 172° sous 1/3 mm., c'est le benzoate cherché :

$$n_D^{28} = 1,5427 ; d_{28} = 1,080$$

d'où :

RM = 82,85 ; calculée pour $C^{18}H^{20}O^3$: 81,93.

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné : matière : 3 g. 151, solution normale de potasse : 11 cm³.

M = 286 ; calculé : 284.

2° Emploi du platine pur.

Ici une molécule d'anisylacétone peut fixer plusieurs molécules d'hydrogène et plusieurs corps sont possibles. Mais expérimentalement, comme dans le cas de l'o-anisal-acétone nous constaterons la présence des seuls corps suivants :



	Point d'ébullition
1 par fixation de 1 molécule d'hydrogène (4) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CHOHCH}^3$ (1)	107 1/3 mm.
2 par fixation de 2 molécules d'hydrogène (4) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{C}^4\text{H}^9$ (1)	{ 120 19 mm. 55 1/4 mm
3 par fixation de 4 molécules d'hydrogène (4) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{10}\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CHOHCH}^3$ (1)	84 1/4 mm.
4-5 par fixation de 5 molécules d'hydrogène (4) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{10}\text{C}^4\text{H}^9$ (1)	47 1/4 mm.
$\text{C}^6\text{H}^{11}\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CHOHCH}^3$	{ 62 1/4 112 1/4
6 par fixation de 6 molécules d'hydrogène $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{C}^4\text{H}^9$	176-177

J'ai pu montrer comme très probable la présence de 6 et de 2. J'ai accompli la séparation des corps 2, 4, 5 en me servant de l'indice de réfraction et aussi de la réfraction moléculaire; cette séparation a été facilitée par la manière curieuse dont varient avec la pression les points d'ébullition de ces trois corps.

Sous 14 mm. le cyclohexyl butanol, corps 5, bout à 112°, c'est-à-dire plus bas que le corps 2 (120° sous 19 mm. soit 115° sous 14 mm.) or, sous pression très réduite le corps 2 distille avant 5. Bien entendu le corps 4 passe le premier alors que les corps 4 et 5 devraient passer ensemble d'après les différences habituelles entre les points d'ébullition des composés phénylques et cyclohexyliques différences qui sont de l'ordre de 6° à 8°.

Partie expérimentale.

J'ai employé comme solvant soit l'acide acétique, soit l'acétate d'éthyle, c'est-à-dire les mêmes que lors de l'emploi du platine fer. Ici comme dans le cas de l'o-méthoxybenzal-acétone, l'acide acétique semble préférable si l'on se propose de fixer à l'aide d'un platine donné la plus grande quantité

possible d'hydrogène. J'ai réuni les résultats de deux opérations effectuées sur l'anisylacétone dont l'une a porté sur une assez grande quantité de substance

Anisylacétone. . . .	54 g.	1 mol.	7.360 cm ³
Acide acétique. . . .	300 g.	fixé	17.550
		soit sur l'anisylacétone	
			10.190 cm ³
Platine silice	15 g.		

Il reste beaucoup d'anisylacétone comme nous le verrons. Enfin dans la deuxième opération, il a été fixé 91,4 d'hydrogène sur 15 g. d'anisylacétone, à l'aide de 12 g. de platine. Les produits de ces hydrogénations, mélangés, sont distillés sous pression réduite pour éliminer l'acide acétique : les têtes contiennent une faible quantité d'un corps volatil vers 60° ; c'est de l'alcool méthylique provenant de la scission des groupes méthoxy. Ces têtes sont séparées.

Cyclohexylbutane.

L'acide acétique entraîne un corps que l'on sépare en traitant le distillat par un excès de soude et reprenant à l'éther. De la solution étherée on retire une très faible quantité d'un liquide dont je n'ai pu mesurer que l'indice $n_D^{20} = 1,43$ et qu'on peut supposer être du cyclohexylbutane, par comparaison avec le cas de l'o-anisylacétone.

Recherche du méthoxycyclohexylbutane.



Après départ de l'acide acétique le résidu est repris à l'éther et traité par le bisulfite de soude pour éliminer la cétone saturée non hydrogénée. Après séparation de l'abondant précipité, la solution étherée est lavée, séchée, puis on passe en solution alcoolique et on traite à chaud par une solution de soude pour saponifier les acétates alcooliques possibles.

Après distillation de l'alcool on extrait à l'éther, qu'on

distille après lavage et séchage de la solution. Sous une pression de 1 mm. on recueille les fractions 67-69, puis 70-100, enfin 100-104.

La fraction 67-69 est fractionnée à nouveau sous 1/4 mm. Il y a étalement, nous recueillons trois fractions :

48-52 la plus importante, 52-56, puis 56-60.

La fraction 48-52 est distillée lentement sous 1/4 mm. de manière à l'épuiser en produit le plus volatil : il passe à 48°-49° une portion A, il reste un résidu B ; à la fraction A j'applique deux fois le même procédé : on obtient ainsi une fraction passant à 47° sous 1/4 mm. ayant les constantes suivantes : $n_D^{19} = 1,4645$; $d_{19} = 0,907$.

Croyant avoir affaire au cyclohexylbutanol, j'essayai d'en faire le benzoate, mais le chlorure de benzoyle ne réagit pas. Une goutte du produit ajoutée à une solution de bromure d'éthylmagnésium se mêle à l'éther sans aucun dégagement gazeux ni formation d'un précipité.

Ce n'est donc pas un alcool.

La cryoscopie dans l'acide acétique donne :

Acide : 14 g. 8 ; matière : 0,713 ; abaissement : 1°15 ; d'où : $M = 163$.

L'indice nous conduisant à penser à un dérivé cyclohexylique, si on admet la formule



le poids moléculaire est 170 et la réfraction moléculaire devient :

$RM = 51,77$; calculée pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}$: 52,31.

Analyse :

Subst. : 0,1391 ; CO^2 : 0 g. 3979 ; H^2O : 0 g. 1566.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}$
C	78,01	77,64
H	12,51	12,94

L'analyse confirme bien l'identité du corps contenant peut-être un peu d'un produit phényle.

C'est un liquide d'une odeur très agréable vive et fraîche rappelant les bonbons anglais. Ses constantes sont presque celles du cyclohexylbutanol.

p-Méthoxyphényl-n-butane.



Ce corps est connu. Klages (1) l'a préparé.

Il en donne les constantes suivantes :

$$E_{19} = 120 ; d_{15} = 0,9372 ; n_D^{15} = 1,5027.$$

Je n'ai pu isoler un produit identique à celui de Klages ; sa présence me semble cependant ne faire aucun doute ainsi que nous allons le voir. Pour cela nous reprenons le résidu B et les fractions 52-56 et 56-60. La portion 52-56 a les constantes suivantes : $n_D^{22} = 1,4787 ; d_{22} = 0,914$.

		$\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$	$\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}$
Réfraction moléculaire	Trouvée . .	50,82	52,68
	Calculée . .	51,13	52,31

en comparant avec



Remarquons que l'indice ne saurait être celui d'un mélange du corps que nous venons d'isoler : méthoxycyclohexylbutane et de cyclohexylbutanol, qui ont tous deux des indices commençant par 1,46.

Il y a donc un autre corps. Pour l'obtenir j'extrais ce qu'il s'en peut trouver dans la portion 56-60 en la fractionnant lentement sous 1/4 mm. et recueillant ce qui passe sensiblement à point fixe 56-57, il reste un résidu C. Le distillat est mélangé à B et à la portion 52-56. Ce mélange est fractionné très lentement sous 1/4 mm. Il distille de 47 à 49 du

(1) Ber. d. ch. G., 1903, 36, 3584.

p-méthoxycyclohexylbutane déjà rencontré, l'indice du résidu est 1,4805. Poursuivant le fractionnement et prenant ce qui passe au-dessous de 58 on a un distillat :

$$n_D^{19} = 1,4825; d_{19} = 0,919.$$

		$C^{11}H^{16}O$	$C^{11}H^{22}O$
Réfraction moléculaire	{ Trouvée . .	50,92	52,78
	{ Calculée . .	51,13	52,31

Par un nouveau fractionnement très lent sous 1/4 mm. les portions distillant ont un indice :

jusqu'à 53	$n_D^{24} = 1,4725$	
jusqu'à 53-54	$n_D^{24} = 1,483$	$d_{24} = 0,9175$

Réfraction moléculaire	{ Trouvée . .	51,05	52,91
	{ Calculée . .	51,13	52,31

Le résidu est joint à C.

Le distillat n'attaque pas C^2H^5MgBr . La cryoscopie dans l'acide acétique a donné : matière : 0,555; acide : 15,014; abaissement : 0,90; d'où $M = 160$; calculé : 164.

Au fur et à mesure des fractionnements l'indice croît régulièrement.

La réfraction moléculaire se rapproche de plus en plus de celle du corps annoncé. Dans le calcul de celle-ci, si nous prenons 164 et 170 pour valeurs du poids moléculaire, nous pouvons comparer les valeurs obtenues aux réfractions théoriques de (4) $CH^3OC^6H^{10}C^4H^9$ (1) et de (4) $CH^3OC^6H^{10}C^4H^9$ (1) et suivre l'élimination du second.

	$M = 164$		$M = 170$
	Théorie	51,13	52,31
1 ^{er} fractionnement	50,82		52,68
2 ^e fractionnement	50,90		52,78
3 ^e fractionnement	51,05		52,91

Je n'ai pu, faute de matière pousser plus loin l'identifica-

tion du corps. Il n'est sûrement pas pur. On peut se rendre compte jusqu'à quel degré :

Si on ramène les indices et les densités, par un calcul approché, à se rapporter à la même température 15° pour laquelle Klages a donné les constantes du corps en question ; en admettant que la fraction dont nous nous occupons est un mélange de $C^{14}H^{16}O$ et de $C^{14}H^{22}O$ et que les constantes varient linéairement avec le pourcentage de l'un des corps, l'indice et la densité conduisant à penser que le mélange contient 60 o/o de $C^{14}H^{16}O$. Toutefois le point d'ébullition, la valeur du poids moléculaire, l'absence de fonction hydroxyle, la valeur de l'indice, enfin la réfraction moléculaire autorisent à admettre la présence du p-méthoxycyclohexylbutane, d'ailleurs naturelle d'après ce que nous savons.

Cyclohexylbutanol.

Le mélange de la fraction 70-100 et du résidu C est fractionné lentement.

Après avoir écarté ce qui distille avant 65° sous 1/3 mm. on recueille de 65° à 70° un liquide odorant réagissant sur C^2H^5MgBr avec dégagement gazeux qui après deux rectifications distille à 61° sous 1/5 mm. et a les constantes suivantes :

$$n_D^{21} = 1,464 \qquad d_{21} = 0,903$$

$$RM = 47,67; \text{ calculée : } 47,55$$

ce sont celles du cyclohexylbutanol.

Pour identifier plus complètement cet alcool j'ai fait son benzoate. Il distille à 138°-139° sous 1/2 mm.

$$n_D^{21} = 1,508 \qquad d_{21} = 1,010$$

$$RM \text{ Trouvée : } 76,73; \text{ calculée : } 76,83.$$

p-Méthoxycyclohexylbutanol.



Le résidu de la distillation est joint à la fraction primitive 98-104 et l'ensemble traité par le chlorure de benzoyle. Par

distillation on recueille un liquide huileux à 151° sous 1/4 mm.

$$n_D^{24} = 1,518$$

$$d_{24} = 1,0506$$

$$RM = 83,64; \text{ calculée pour } C^{18}H^{26}O^3 : 83,11.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

$$\text{Matière} : 1 \text{ g. } 839 : \text{solution de potasse normale} : 6 \text{ cm}^3 25$$

d'où :

$$M = 294; \text{ calculé} : 290.$$

Ce benzoate est bien celui de l'alcool mentionné, il sera d'ailleurs identifié plus complètement.

Méthoxyphénylbutanol.



On constate que les queues de distillation du benzoate ci-dessus ont un indice $n_D^{26} = 1,5215$ indiquant la présence d'une faible quantité de benzoate de l'alcool en question, l'indice de cet éther étant comme nous l'avons vu :

$$n_D^{28} = 1,5427.$$

Hydrogénation dans l'acétate d'éthyle à l'aide du platine pur.

J'ai dit plus haut que l'hydrogénation de l'anisylacétone se faisait de façon analogue que le solvant soit l'acide acétique ou l'acétate d'éthyle.

Voici une opération effectuée à l'aide d'éther acétique.

Anisylacétone	10 g.
Acétate d'éthyle pur	100 g.
Platine pur	9 g. 5

Une molécule d'hydrogène correspond ici à 1.400 cm³.

Au début 100 cm³ d'hydrogène se fixent en 90 secondes, puis la vitesse décroît lentement et régulièrement.

Après absorption de 3550 cm³, l'opération est arrêtée, l'hydrogénation étant devenue très lente.

Le catalyseur étant séparé, on distille l'éther acétique qui passe en entraînant un peu d'eau alors qu'il était anhydre au moment de l'emploi.

Il y a donc eu arrachement de l'oxygène cétonique pour certaines molécules avec remplacement de cet oxygène par H² ce qui explique la formation d'eau. Le résidu est repris à l'éther et traité par le bisulfite de soude pour éliminer l'anisylacétone qui pourrait rester.

On recueille 5 g. de dérivé bisulfitique ce qui correspond à plus de 3 g. de cétone inaltérée. Comme il a été fixé 2 mol. 5 d'hydrogène par molécule de cétone et qu'il reste de celle-ci, il s'est formé des produits d'hydrogénation poussée, on en perçoit d'ailleurs l'odeur. La cétone régénérée du dérivé bisulfitique est l'anisylcétone seule.

La solution éthérée, lavée, séchée est débarrassée de l'éther par distillation, puis fractionnée. La distillation a la même allure que celle que nous venons d'étudier, on obtient des fractions analogues et on ne trouve aucun autre produit que ceux déjà rencontrés. En particulier, il ne se forme pas de produits de condensation.

Le résultat est donc en tous points semblable au précédent sauf peut-être que les proportions des divers produits sont autres que dans le cas où le solvant est l'acide acétique. Je n'ai pas fait jusqu'ici l'étude de cette influence du solvant.

Emploi du platine aluminium.

Il est intéressant de comparer aux catalyseurs précédents le platine aluminium dont l'action dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle par exemple est analogue à celle du platine fer. Dans le cas de l'anisylacétone l'action du platine aluminium est intermédiaire entre celles des catalyseurs étudiés. Il se fait en grande partie l'alcool secondaire correspondant à

la cétone, et aussi des produits d'hydrogénation plus avancée.

J'ai, bien entendu, fait la comparaison en employant le même solvant; par exemple dans le cas de :

Anisylacétone	6 g.
Acétate d'éthyle	40 g.
Platine aluminium	2 g.

Il a été fixé 820 cm³ d'hydrogène alors que la molécule correspond à 810 cm³; à ce moment la vitesse d'hydrogénation est devenue très faible. L'éther acétique est chassé, puis on distille au bain-marie sous 1/2 mm., il passe des liquides très odorants en quantité extrêmement minimes, indiquant toutefois la formation de produits d'hydrogénation poussée.

Le résidu de distillation est traité par le bisulfite de sodium en présence d'éther. Il se fait un précipité du dérivé bisulfitique de l'anisylacétone. Il pèse 2 g. et correspond à 1 g. 3 de cétone environ. Après lavage et séchage de la solution on distille pour chasser l'éther. Dans le résidu doit se trouver l'alcool correspondant à l'anisylacétone; pour le caractériser j'en fais le benzoate en traitant le résidu par le chlorure de benzoyle. Ce benzoate distille à 178° sous 1/2 mm., il a les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,5460 \qquad d_{20} = 1,140$$

$$RM = 82,49; \text{ calculée pour } C^{18}H^{20}O^3 : 81,93.$$

J'en ai recueilli 5 g. Le rendement en alcool dépasse 60 o/o; les produits d'hydrogénation plus poussée ne sont qu'en très petite quantité par rapport à l'alcool; toutefois comme leur formation exige un plus grand volume d'hydrogène que celle de l'alcool il reste de la cétone inaltérée.

Il y a donc production seulement partielle de l'alcool, beaucoup plus importante toutefois que dans le cas du platine pur, le rendement n'étant cependant pas quantitatif comme dans le cas du platine fer.

Ici, comme pour l'o-méthoxybenzalacétone, il y a donc

dans le cas du platine pur, formation de plusieurs corps, alors que le platine fer ne conduit qu'à l'alcool correspondant à la cétone.

Les produits formés ici correspondant à ceux obtenus dans le cas de l'o-méthoxybenzalacétone. Il y a toutefois une différence, c'est la formation dans le cas actuel du carbure correspondant à la cétone, et provenant du remplacement dans celle-ci de l'oxygène cétonique par une molécule d'hydrogène.



Le correspondant, dans le cas de l'o-anisalacétone est entièrement absent, comme l'indiquent les mesures d'indice.

Comme dans le cas de l'o-anisalacétone il m'apparaît probable que la fixation d'hydrogène sous l'influence du platine pur fournit d'emblée plusieurs corps. Autrement il faudrait admettre que le stade intermédiaire d'hydrogénation qui doit nécessairement être alcool, soit l'alcool correspondant à la cétone : (4) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CHOHCH}^3 (1)$; mais nous devrions le trouver en plus grande abondance à moins de lui supposer une vitesse d'hydrogénation grande par rapport à celle de la cétone de départ.

D'ailleurs j'ai hydrogéné cet alcool en solution dans l'acétate d'éthyle en présence de platine pur. Ainsi que nous allons le voir, il ne se s'hydrogène pas facilement, et surtout ne fournit que des corps à fonction alcool; comme nous trouvons dans les fractionnements des composés d'où la fonction alcool est disparue, ils ne sauraient provenir de l'hydrogénation de p-méthoxyphénylbutanol.

HYDROGÉNATION DU P-MÉTHOXYPHÉNYLBUTANOL

Préparation du p-méthoxycyclohexylbutanol.



Dans l'hydrogénation poussée de l'anisalacétone, nous venons de voir qu'il se fait ce p-méthoxycyclohexylbutanol.

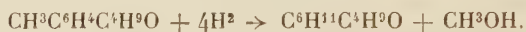
Dans le but de le caractériser plus complètement, j'ai préparé cet alcool à partir de son correspondant phénylique.

L'hydrogénation à l'aide du platine fer semble très lente, elle se fait cependant; je n'ai toutefois pas résolu entièrement la question de savoir si l'emploi du platine fer est un mode de préparation.

L'hydrogénation en présence de platine pur se fait plus rapidement, mais, comme il était à prévoir, elle ne donne pas un corps unique. On obtient l'alcool attendu suivant la réaction.



et simultanément par fixation de 4 molécules d'hydrogène, il se forme du cyclohexylbutanol



Ici encore les deux alcools se forment simultanément. En effet sur un poids déterminé de l'alcool de départ, si l'on fixe tout l'hydrogène possible, on constate que l'addition s'arrête quand le volume d'hydrogène absorbé est compris entre 3 et 4 molécules pour une molécule d'alcool. D'ailleurs la distillation permet de recueillir les poids attendus des deux nouveaux alcools.

Partie expérimentale.

J'ai employé comme solvant l'acétate d'éthyle :

Méthoxyphénylbutanol	16 g.
Acétate d'éthyle	140 g.
Platine pur	10 g.

à fixer 7 litres (3 molécules).

	Temps pour absorber 100 cm ³ au début	H fixé
Opération 1	2 minutes 1/4	2 000
» 2	58 secondes	4 150
» 3		1 500

La vitesse devient très lente. Pour être sûr d'avoir fixé

tout l'hydrogène possible, l'opération est continuée avec un catalyseur très actif, du même lot que 2. Ici 250 cm³ sont fixés très lentement en sorte qu'au total il a été fixé 7 litres g.

Après avoir chassé le solvant, on distille sous 9 mm., et on recueille à 107° un premier corps, c'est le cyclohexylbutanol (112° sous 1/4 mm.). Rectifié à nouveau il en a les constantes :

$$n_D^{17} = 1,4665 \quad d_{17} = 0,906; \text{RM} = 47,73; \text{calculée pour } C^{10}H^{20}O : 47,55$$

Il se mélange sans stries au cyclohexylbutanol.

Le résidu est ensuite épuisé en cyclohexylbutanol. On recueille ce qui distille jusqu'à 120° sous 8 mm., puis jusqu'à 83° sous 1/4 mm. Le thermomètre se fixe à 84°, tout distille. Par un nouveau fractionnement en séparant les têtes, on recueille l'alcool cherché.

p-Méthoxycyclohexylbutanol.

C'est un liquide à odeur très fine de fleurs, bouillant à 84° sous 1/4 mm.

Ses constantes physiques sont

$$n_D^{17} = 1,4635 \quad d_{17} = 0,956; \text{RM} = 53,59; \text{calculée} : 53,83$$

Analyse :

Subst. : 0 g. 1752; CO² : 0 g. 4573; H²O : 0,1903.

	Trouvé	Calculé
C	71,17	70,96
H	12,04	11,82

J'ai obtenu 4 g. de cet alcool distillant bien, contre 6 de cyclohexylbutanol. La proportion théorique d'après la quantité d'hydrogène fixée devrait être 6 pour 4. Mais l'obligation de changer plusieurs fois le platine a occasionné quelques pertes, et pour le même volume d'hydrogène fixé, cela correspond à une augmentation de la quantité de cyclohexylbutanol.

La distillation a d'ailleurs montré l'existence de ces deux alcools seulement.

J'ai préparé le benzoate de cet alcool.

Benzoate de p-méthoxycyclohexylbutanol.

Il a été obtenu en chauffant l'alcool avec un excès de chlorure de benzoyle. C'est un liquide bouillant à 207° sous 9 mm., 150° sous 1/4 mm.

$$n_D^{18} = 1,5101$$

$$d_{18} = 1,052$$

RM : trouvée 82,52 ; calculée pour $C^{18}H^{26}O^3$: 83,11.

La concordance avec les constantes du corps annoncé comme benzoate de p-méthoxycyclohexylbutanol est satisfaisante.

On constate par mélange, l'identité des deux corps.

VANILLALCÉTONE

4-oxy-3-méthoxyphényl-4-butène-3-one-2



Cette cétone est bien connue. Tiemann l'obtient en dédoublant par l'émulsine, le glucoside correspondant obtenu à partir de la coniférine. Plus récemment Francesconi et Cusmano ⁽¹⁾ l'ont préparé à partir de la vanilline.

DIIHYDROVANILLALACÉTONE, VANILLYLACÉTONE, ZINGERONE



Elle a été trouvée dans le gingembre par Hiro Shi Nomura ⁽²⁾ qui l'a extraite en formant sa combinaison bisulfite en présence d'éther. Il y en a environ 0,04 o/o. Ce

⁽¹⁾ *Gazz. Ch. Ital.*, 1908, 38 (2), 75.

⁽²⁾ *J. Ch. Soc.*, 1917, III, 769.

savant en a fait la synthèse par hydrogénation de la vanillal-cétone à l'aide du noir de platine.

Je l'ai préparée par le procédé de Hiro Shi Nomura.

Cette cétone distille à 141° sous $1/2$ mm. à 133° sous $1/4$ et fond à 40° - 41° .

HYDROGÉNATION DE LA ZINGERONE

Préparation du 4-oxy-3-méthoxyphénylbutanol



J'ai appliqué ma méthode d'hydrogénation par le platine fer à l'obtention de l'alcool correspondant à la zingerone.

Voici un exemple d'opération :

Cétone	10 g.	M = 194
Acétate d'éthyle	160 g.	à fixer 1250 cm ³ (1 mol.)
Platine fer	5 g.	

Au début 100 cm³ d'hydrogène se fixent en 90 secondes. La vitesse décroît peu à peu pour devenir sensiblement nulle lorsque la quantité théorique d'hydrogène est absorbée. Le dissolvant est chassé, et le résidu repris à l'éther est agité avec du bisulfite de soude pour enlever les traces de cétone pouvant subsister, et que la distillation ne permettrait pas de séparer de l'alcool.

Après lavage et séchage de la solution étherée, l'éther est distillé. Le résidu se montre constitué par un seul corps passant à 138° sous $1/4$ mm., 132° sous $1/6$, 192° sous 15 mm. C'est l'alcool attendu ainsi que le montrent sa réfraction moléculaire et son analyse :

$$n_D^{17} = 1,5431$$

$$d_{17} = 1,135 \text{ RM} = 54,44; \text{ calculée pour } \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 : 54,17.$$

Analyse :

Subst. : 0 g. 1812; CO₂ : 0 4447; H₂O : 0,1368 d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé
C	66,94	67,34
H	8,38	8,16

Propriétés.

C'est un liquide très visqueux. Il est alcool et phénol. A ce dernier titre il doit sa facile solubilité dans une solution de potasse, alors qu'il n'est que très peu soluble dans l'eau.

J'ai achevé de caractériser les fonctions oxhydriles de ce corps en faisant son diacétate, et le benzoate de la fonction phénol.

Diacétate de 4-oxy-3-méthoxyphénylbutanol.

L'alcool est chauffé avec un excès d'anhydride acétique à 140° pendant 3 heures. Par distillation on obtient un liquide présentant les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,5000 \qquad d_{20} = 1,121$$

$$RM = 73,46 ; \text{calculée pour } C^{15}H^{20}O^5 : 73,28.$$

Il bout à 143° sous 1/4 mm.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie a donné :

Matière : 1 g. 651 ; acide acétique : 23,739 ; abaissement : 0,935
d'où :

$$M = 290 ; \text{calculée} : 280.$$

Nous avons donc bien le diacétate cherché. Toutefois le liquide obtenu était surfondu. A la température ordinaire ce corps est un solide, il fond à 46°. Il est extrêmement soluble dans les dissolvants usuels.

Monobenzoate d'oxyméthoxyphénylbutanol.

L'alcool est dissout dans la quantité théorique de potasse à 10 o/o on ajoute la quantité théorique de chlorure de benzoyle, petit à petit en agitant énergiquement pour assurer le contact difficile à cause de l'émulsion huileuse qui ne tarde pas à se former.

On extrait à l'éther et on lave la solution étherée, avec une solution alcaline, pour éliminer les traces d'alcool non étherifié, et peut-être aussi un peu de monobenzoate de la fonction alcool.

Le produit distillé bout à 198° sous 1/4 mm. C'est un solide à la température ordinaire fondant à 84°; très soluble dans tous les solvants usuels.

A l'état liquide et à la température ordinaire il est d'une grande viscosité et cristallise avec une extrême lenteur.

Cryoscopie.

La détermination du poids moléculaire a donné :

Matière : 1 g. 613; acide acétique : 19 g. 53; abaissement : 1°06 d'où :

$$M = 313; \text{calculé : } 300.$$

MÉTHYLVANILLALACÉTONE. — VERATRALACÉTONE

Francesconi et Cusmano ⁽¹⁾ ont décrit sous ce nom un produit fondant à 168° dont l'identité a été contestée par Kauffmann et Radosević ⁽²⁾ et par M. Guimbal ⁽³⁾. M. Guimbal qui l'a obtenue par condensation de la méthylvanilline ou aldéhyde vératrique avec l'acétone, et par méthylation de la vanillalacétone, indique 84 comme point de fusion. Il a caractérisé le corps par analyse et cryoscopie.

J'ai obtenu les mêmes résultats que ce dernier auteur. Le corps que Francesconi et Cusmano ont décrit comme veratralacétone serait d'après Kauffmann-Radosević une tétraméthoxydibenzalacétone provenant de la condensation de deux molécules d'aldéhyde vératrique avec une molécule d'acétone.

⁽¹⁾ *Ch. Zentralb.*, 1908, 2, 1101.

⁽²⁾ *Ber. d. ch. G.*, 1916, 49, 675.

⁽³⁾ *Dipl. Et. Sup.*, n° 212, Paris, 1921.

M. Guimbal, sans connaître le travail de Kauffmann-Radosevié, a émis une opinion différente; ce serait plutôt un produit de condensation de la vératralacétone avec l'acétone.

Il a d'ailleurs reproduit la divératralacétone qui fondant à 84° comme la vératralacétone elle-même, ne saurait être confondue avec le corps de Francesci et Cusmano, qu'il a reproduit aussi.

DIHYDROMÉTHYLVANILLALACÉTONE; 3, 4-MÉTHOXYPHÉNYLBUTANONE
VÉRATRYLACÉTONE

Cette cétone a été obtenue par Kauffmann et Radosevié en hydrogénant la précédente à l'aide du palladium colloïdal et par Lapworth, Parson, Royle ⁽¹⁾ par méthylation de la zingerone à l'aide du sulfate diméthylque.

C'est un solide fondant à 55°-56°, bouillant à 186° sous 16 mm. ou 141° sous 1 mm. Elle se combine au bisulfite de sodium.

HYDROGÉNATION DE LA VÉRATRYLCÉTONE

Préparation du 3, 4-méthoxyphénylbutanol 2.



La vératrylcétone précédente a été transformée en alcool secondaire correspondant par hydrogénation en présence de platine fer. J'ai employé comme solvant l'acétate d'éthyle. L'hydrogène se fixe en quantité théorique. Après éloignement du solvant et élimination par le bisulfite de traces possibles de cétone, le produit est distillé. Il passe à point fixe: ainsi une opération portant sur 21 g. de cétone a fourni 17 g. d'alcool pur. Il s'est formé l'alcool attendu ainsi que le montrent l'analyse et la réfraction moléculaire.

⁽¹⁾ *J. ch. Soc.*, 1917, 111, 777.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1702 ; CO² : 4260 ; H²O : 0 g. 1284 ; d'où en centièmes.

	Trouvé	Calculé
C	68,27	68,57
H	8,40	8,57

Propriétés.

Cet alcool est un liquide ayant les constantes suivantes :

$$E_{1/5} = 125 \, n_D^{18} = 1,5316 \qquad d_{18} = 1,095$$

$$RM = 59,38 ; \text{calculée pour } C^{12}H^{18}O^3 : 58,94.$$

Pour achever de le caractériser, j'ai fait son éther acétique.

Acétate de 3,4-diméthoxyphénylbutanol.

On l'obtient facilement par l'anhydride acétique et l'alcool. C'est un liquide bouillant à 132° sous 1/3 mm.

$$n_D^{18} = 1,509 \qquad d_{18} = 1,086$$

$$RM = 69,28 ; \text{calculée pour } C^{14}H^{20}O^5 : 68,49.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

$$\text{Matière : 2 g. 36 ; solution normale de potasse : 9 cm}^3 \text{ 25}$$

d'où :

$$M = 255 ; \text{calculé : 252.}$$

PIPÉRONALACÉTONE*3,4-méthylènedioxyphénylbutène-3-one-2.*

Ce corps est bien connu : Haber ⁽¹⁾ l'obtient par le pipéronal et l'acétone. On doit s'attendre ici comme dans toutes ces

⁽¹⁾ *Ber. d. ch. G.*, 1891, 24, 618.

cétone à trouver l'isomérisation maléofumérique et Haber isole deux corps qui seraient les deux isomères. Nous reviendrons plus loin sur cette question. J'ai préparé cette cétone par le procédé général décrit plus haut, et je l'ai fait cristalliser soit dans l'alcool, soit dans l'eau.

HYDROGÉNATION DE LA PIPÉRONALACÉTONE

J'ai hydrogéné la pipéronalacétone à l'aide du noir de platine en 1914, les résultats ont été publiés ailleurs ⁽¹⁾.

Il a été publié d'autre part une hydrogénation à l'aide du palladium colloïdal (Kaufmann-Radozevič ⁽²⁾).

Brochet a pu réduire la double liaison par l'hydrogène en présence de nickel à froid en solution alcoolique; l'opération est rapide.

Dihydropipéronalacétone. Pipéronylacétone.

J'ai hydrogéné la pipéronalacétone à l'aide du platine fer, de platine pur ou de platine quelconque.

L'opération est toujours aisée et s'accomplit bien, quel que soit le solvant : acétate d'éthyle, alcool éther. On l'arrête quand la quantité théorique d'hydrogène est fixée. Le solvant est chassé et le résidu traité par le bisulfite en présence d'éther fournit un abondant précipité cristallin d'où l'on régénère la cétone par le carbonate de sodium.

On l'a ainsi bien purifiée. On peut la faire cristalliser dans un mélange de benzène et de pétrole ou dans l'éther.

Propriétés.

Cette cétone se présente en paillettes blanches ou cristaux tabulaires fondant à 51°, distillant à 164° sous 11 mm. Elle est très soluble dans la plupart des solvants usuels chauds sauf le pétrole; à froid le benzène est le meilleur solvant. Bien pure elle est inodore.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 1919, 169, 65.

⁽²⁾ *Ber. d. ch. G.*, 1916, 49, 675.

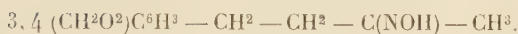
Elle donne une oxime, une semicarbazone.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2360; CO₂ : 0 g. 5918; H₂O : 0 g. 1348;
d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé
C	68,39	68,75
H	6,34	6,25

Oxime.



On dissout les quantités calculées du corps et de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool, et on ajoute la quantité théorique de carbonate de soude en solution aqueuse. On a avec un rendement de 75 o/o de fines aiguilles blanches. L'alcool légèrement aqueux fournit par cristallisation des prismes fondant à 98°.

Dosage d'azote.

0 g. 7338 de matière ont fourni 43 cm³ 3 d'azote mesuré à 17°5 sous 762 mm.

D'où en centièmes : trouvé 6,84 ; calculé 6,76.

Semicarbazone.



On l'obtient de la même façon que l'oxime avec le chlorhydrate de semicarbazide. Elle fond à 166° et se présente en fines aiguilles blanches solubles dans l'éther, très peu dans le benzène.

Dosage d'azote.

0 g. 3168 de matière ont donné 45 cm³ 3 d'azote mesuré à 12° sous 755 mm. 8 d'où en centièmes :

Trouvé 16,88 ; calculé 16,86.

HYDROGÉNATION DE LA PIPÉRONYLACÉTONE

1° *Emploi du platine fer.**Préparation du 3,4-méthylènedioxyphénylbutanol-2.*

La méthode d'hydrogénation en présence de noir de platine ferrique m'a fourni également, dans ce cas, l'alcool secondaire correspondant à la cétone.

Comme pour les autres cétones j'ai employé comme solvant, soit l'acétate d'éthyle, soit l'acide acétique qui m'ont donné les mêmes résultats.

Ainsi voici une opération dans l'acétate d'éthyle :

Pipéronylcétone . . .	8 g.
Acétate d'éthyle . . .	50 g. à fixer 1 lit. (1 mol.)
Platine fer	5 g.

cm ³ d'H fixés	Temps pour fixer 100 cm ³
100	1'30"
200	1'40"
300	2'05"
400	2'55"
500	3'50"
600	5'15"
700	9'15"

Il a été fixé 1 litre, c'est-à-dire la quantité théorique.

Voici une opération faite en employant l'acide acétique comme solvant :

Pipéronylcétone . . .	16 g.
Acide acétique . . .	150 g. à fixer 2 lit. 1
Platine fer	5 g.

1 lit. 25 d'hydrogène a été fixé en 1 heure 1/2. Le catalyseur a été remplacé par du platine fer neuf (5 g.) et 0 lit. 9 ont été fixés à nouveau en 3/4 d'heure.

L'une ou l'autre de ces solutions est séparée du platine et soumise à la distillation.

Dans le cas de la solution acétique on opère sous pression réduite pour éviter une éthérification possible de l'alcool qui a pu prendre naissance. Cet acétate bouillant à peu près à la même température que l'alcool, ne pourrait être séparé de ce dernier et obligerait à un traitement du résidu par une solution alcaline. Le résidu est distillé sous pression réduite, il passe entièrement à 168° sous 10 mm. C'est presque le même point d'ébullition que celui de la cétone de départ, mais le liquide distillé n'est pas la pipéronylcétone car un cristal de cette dernière ne provoque pas de cristallisation.

D'ailleurs ce corps est un alcool, il donne en effet un acétate, un benzoate, et son analyse confirme son identité. Il ne s'est ici formé qu'un seul corps ainsi que le prouve la constance de la température de distillation.

Propriétés.

Cet alcool est un liquide bouillant à 168° sous 10 mm. ou 120° sous 1/3 mm.

$$n_D^{21} = 1,5340 \qquad d_{21} = 1,146$$

RM trouvée : 52,62 ; calculée : 52,23.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2191 ; CO₂ : 0,5532 ; H₂O : 0,1456 ; d'où en centièmes.

	Trouvé	Calculé
C	68,86	68,04
H	7,39	7,22

Acétate de 3,4-méthylènedioxyphénylbutanol-2.

On l'obtient facilement par chauffage à 140° de l'alcool avec un excès d'anhydride acétique. On recueille par distillation un liquide bouillant à 125° sous 1/2 mm. présentant les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,5104 \qquad d_{20} = 1,134$$

RM 62,16 ; calculée : 61,79.

J'ai déterminé son poids moléculaire par saponification 2 g. 108 de matière ont exigé 8 cm³ 95 de solution normale de potasse ; d'où :

$$M = 235 ; \text{calculé } 236.$$

Benzoate de 3,4-méthylènedioxyphénylbutanol.

On l'obtient facilement en chauffant l'alcool avec un excès de chlorure de benzoyle. Comme pour les autres alcools déjà étudiés ici, la méthode de Baumann ne donne pas un bon rendement. Par distillation, après départ de l'excès de chlorure de benzoyle et d'un peu d'acide benzoïque qui a pris naissance, on recueille un liquide visqueux légèrement ambré bouillant à 245° sous 13 mm. et présentant les constantes suivantes :

$$n_D^{21,5} = 1,5550 \qquad d_{21,5} = 1,170$$

d'où :

$$RM = 81,73 ; \text{calculée : } 81,51.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a fourni les nombres suivants :

Matière : 4 g. 256 ; solution normale de potasse : 14 cm³ 4
d'où :

$$M = 295 ; \text{calculé : } 298.$$

2° Emploi du platine pur.

Je n'ai pas identifié les produits qui se forment dans l'hydrogénation poussée de la pipéronylcétone. A la différence des autres hydrogénations en présence de platine pur, que j'ai traitées, celle-ci se signale par sa difficulté. L'hydrogène ne se fixe qu'en petite quantité, le catalyseur étant très vite annihilé.

Voici par exemple une opération :

Pipéronylcétone	13 g.
Acide acétique	100 g.
Platine.	8 g.

Au début 100 cm³ d'hydrogène se fixent en 40 secondes, le catalyseur est très actif. Après fixation de 800 cm³ l'hydrogénation est pratiquement arrêtée.

Or, une molécule correspond ici à 1 650 cm³ ; nous n'avons donc pas fixé une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, alors que pour l'o-anisalacétone par exemple on pouvait dans un cas analogue en fixer 4 molécules.

Il n'y a toutefois là qu'une question de quantité de matière première à préparer et aucune difficulté de principe.

Cette hydrogénation en présence de platine pur est bien différente de celle qui a lieu en présence de platine fer, car à la distillation l'éther acétique entraîne de l'eau même si l'on a pris soin auparavant de sécher minutieusement l'éther sur l'anhydride phosphorique.

La réaction produisant de l'eau il y a donc destruction de la fonction cétone avec enlèvement de l'oxygène. Il doit se faire le carbure correspondant, mais de plus d'autres corps sont possibles. Chacune des fonctions éther-oxydes peut être attaquée, de la façon que nous savons, et l'existence de deux de ces fonctions accroît la complexité du phénomène.

Il est remarquable que l'hydrogénation soit rendue difficile par la présence dans la molécule de la chaîne dioxyméthylénique, dont on sait par ailleurs la grande stabilité. Le noir de platine pur, épuisé par une telle hydrogénation, recouvre son entière activité après lavage soigné et exposition à l'air.

On pouvait craindre que l'hydrogénation ne se continuât pas par suite de formation de méthane (fort improbable d'après ce que nous avons vu).

Il n'y a pas formation de méthane : le renouvellement de l'atmosphère dans l'appareil à hydrogéner ne change rien au phénomène, la fixation de gaz ne reprend pas.

La formation d'eau pouvait gêner le fonctionnement du catalyseur. Cela semble improbable car si arrêtant l'opéra-

tion on la reprend aussitôt après séparation du catalyseur épuisé, avec un platine actif appartenant au même lot l'hydrogénation reprend avec la même vitesse. Il se fixe alors pour un même poids de platine la même quantité d'hydrogène.

L'expérience a été faite l'acétate d'éthyle ou l'anhydride acétique étant employés comme solvants. Je me réserve d'ailleurs l'étude de cette question.

RETOUR SUR LA PIPÉRONALACÉTONE

Nous avons vu comment Haber (*loc. cit.*) prépare ce corps.

A partir du produit brut de cette préparation, ce savant obtient deux corps qu'il donne comme les deux isomères maléo-fumarique résultant de la double liaison.

Pour préparer ces deux corps Haber traite ce produit brut par l'eau bouillante et il obtient par refroidissement des cristaux blancs légèrement jaunâtres fondant à 111° c'est l'un des isomères. L'autre est obtenu par des cristallisations dans l'alcool du même produit brut. C'est un solide jaune fondant à 107°.

MM. Stobbe et Wilson (*Chem. Soc.*, 1910 p. 1722) admettant les résultats d'Haber sur l'isomérisation ont étudié l'action de la lumière sur les deux isomères. Toutefois Wilson, Heilbroun et Sutherland (*Chem. Soc.*, 1914, p. 2895) ont démontré que les semicarbazones des deux isomères d'Haber sont identiques.

M. Rousset (*Bull. Soc. Chim.*, 1895, p. 348) avait fixé la composition du corps obtenu dans la condensation ; il donne comme point de fusion de la pipéronalcétone 96°5, nombre fort différent de celui d'Haber avec qui je suis d'accord.

Dibromure.

M. Rousset a préparé le dibromure de la pipéronalcétone, il donne comme point de fusion de son produit 76°. J'ai

repris cette expérience. La pipéronalcétone est dissoute dans le tétrachlorure de carbone et traitée par un volume correspondant d'une solution titrée de brome dans le même solvant.

Le produit obtenu après deux cristallisations dans le tétrachlorure de carbone est en cristaux blancs fondant à 122^0 (fusion instantanée). Ce corps noircit spontanément.

Le dosage du brome a fourni les résultats suivants : matière 0 g. 3742 ; AgBr 0,4189 ; Br o/o trouvé 47,62 ; calculé 47,71.

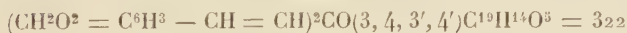
J'ai donc obtenu un dibromure différent de celui de M. Roussel, comme il semble d'ailleurs que sa pipéronalcétone était différente de celle de Haber.

Suivant les travaux de Haber j'ai préparé les deux corps qu'il donne comme les isomères stéréochimiques et j'ai pu montrer en me servant de l'hydrogénation à l'aide du noir de platine, que ces deux corps sont identiques au degré de pureté près : l'isomère blanc est la pipéronalcétone pure, l'isomère jaune est le précédent contenant de la dipipéronalcétone.

La démonstration de ce fait reposant sur l'étude de l'hydrogénation de la dipipéronalcétone, nous allons donc d'abord étudier cette hydrogénation.

HYDROGÉNATION EN DEUX TEMPS DE LA DIPIPÉRONALCÉTONE

Dipipéronalcétone.



Pour la préparer on dissout molécule à molécule du pipéronal et de la pipéronalcétone dans l'alcool ; on ajoute de l'eau presque jusqu'au louche et une demi-molécule de soude en solution aqueuse assez concentrée pour ne pas provoquer de précipité persistant.

On agite et abandonne deux jours.

Le précipité formé est séparé, lavé à l'eau, séché, on le purifie par cristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Ce corps est bien connu, il forme des paillettes jaunes fondant à 185°. Il est très peu soluble à froid dans les différents solvants.

L'acide sulfurique colore ses solutions en rouge.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE

On se sert de la propriété de coloration précédente.

Préparons des mélanges d'acides acétique et sulfurique à 5, 10, 15, 20, 25 o/o de SO^4H^2 et dans un volume fixé de mélanges ajoutons une quantité fixe très petite du corps.

La teinte rose est la même pour les solutions à plus de 10 o/o de SO^4H^2 , pour les autres elle est plus claire.

Au delà de la concentration, 10 o/o en SO^4H^2 , la teinte d'un volume donné de mélange sulfoacétique ne dépend donc que de la quantité du corps ajouté, il en est sensiblement de même dans l'acétate d'éthyle.

La dipipéronalcétone sera introduite en solution dans ce dernier corps; j'ai donc pris un mélange sulfoacétique à 20 o/o SO^4H^2 afin d'avoir sûrement la coloration maxima correspondante à une quantité déterminée de corps.

Pour faire le dosage on prend 5 cm³ de mélange sulfoacétique, on y fait tomber goutte à goutte la solution à titrer. On s'arrête quand on obtient l'égalité de teinte avec un échantillon-type préalablement préparé. On opère à la limite de sensibilité soit avec 10⁻⁶ g. de corps pour 5 cm³ de mélange.

J'ai essayé de titrer une solution à 5 o/oo, j'ai obtenu 4,75 par cette méthode.

Dihydro-dipipéronalcétone.



Ce corps serait le produit intermédiaire dans l'hydrogénation en deux temps; il y a lieu de la voir s'il ne gêne pas le dosage colorimétrique.

Préparation.

Elle est calquée sur celle de la dipipéronalcétone ; on remplace la pipéronalcétone par la dihydropipéronalcétone.

On purifie le corps par refroidissement de la solution dans un mélange de benzène, d'alcool et de pétrole. On a un solide blanc jaunâtre d'aspect feutré ; $f = 99^{\circ}$.

Propriétés.

Très soluble à chaud dans le benzène, il est moins soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans le pétrole. Les solutions jaunissent ; SO^4H^2 les colore en jaune.

Analyse :

Matière : 0 g. 2362 ; CO^2 : 0 g. 6095 ; H^2O : 0,1086

C o/o : 70,36 ; calculé : 70,37 ; H o/o : 5,08 ; calculé : 4,94.

Dosage de la Dipipéronalcétone en présence de Dihydro.

Cette présence ne gêne pas : la coloration des solutions sulfoacétiques de dihydro est jaune faible.

J'ai vérifié que la précision dans le dosage de la dipipéronalcétone restait de même ordre, soit 1/15.

HYDROGÉNATION DE LA DIPIPÉRONALCÉTONNE

Appliquons à cette opération les résultats précédents : 5 g. de corps sont dissous dans un litre d'éther acétique et hydrogénés en présence de 11 grammes de Pt. On doit fixer au total 760 cm^3 d'H, soit deux molécules. On fait des prises de liquide à divers moments et on en fait le dosage colorimétrique.

Cm^3 d'H fixés	Dipipéronalcétone trouvée dans la solution
130	3,6
270	1,8
380	1
490	0,3
590	0

On voit que pour une molécule d'H fixé on a disparition de 80 o/o du corps de départ, pour 1 mol. 1/3, 95 o/o. L'allure du phénomène est compliquée parce que les vitesses d'hydrogénations ultérieures ne sont pas négligeables.

Hydrogénation à deux vitesses de la dipipéronalcétone.

Il peut arriver que l'on observe un changement de la vitesse d'absorption après fixation d'une molécule. Cela a lieu surtout avec un Pt fatigué ou en petite quantité ⁽¹⁾ et aussi quand le dissolvant renferme de l'alcool méthylique dans le cas d'une forte proportion de ce dernier un excellent Pt peu devenir très lent.

21 g. de dipipéronalcétone dissous dans un litre d'acétate d'éthyle et 100 cm³ d'alcool méthylique en présence de 12 g. de Pt ont absorbé 3 lit. 2 d'H, quantité théorique.

On a le tableau suivant, le trait indique une molécule.

H absorbé (en litres)	Temps en minutes	Vitesse en litres par minute dans chaque intervalle.
0,85	8	0,10
1,5	14	0,11
1,7	19	0,04
2,4	33	0,05
3,1	50	0,04
3,2	57	0,01

Tétrahydro-Dipipéronalcétone



L'hydrogénation de la dipipéronalcétone conduit bien à un produit défini. Du produit de l'hydrogénation précédente on retire après cristallisation dans l'éther et l'alcool méthylique des cristaux blancs très solubles fondant à 55°, qui constituent le corps attendu.

⁽¹⁾ VAYON, *C. R.*, 1914, 149, 409.

Cryoscopie :

Substance : 1 g. 292, acide acétique : 21 g. 494, abaiss. : 0°70
d'où :

$$M = 335, \text{ calculé : } 326$$

Analyse :

Matière : 0 g. 2322, CO² : 0 g. 5919, H²O : 0,1188
C o/o trouvé : 69,52, calculé : 69,94 ; H o/o : 5,68, calculé : 5,52

ISOMÉRIE DE LA PIPÉRONALCÉTONE

Je vais montrer que l'on ne connaît pas les deux isomères éthyléniques de la pipéronalcétone : l'un d'eux est le corps blanc extrait par l'eau ; quant à l'isomère jaune de Haber c'est un mélange du précédent et de dipipéronalcétone.

L'ISOMÈRE JAUNE DE HABER. NATURE DE L'ACTION DE L'EAU

La pipéronalcétone est un peu soluble dans l'eau bouillante, environ 3 g. par litre.

L'isomère blanc de Haber se dissout complètement dans l'eau. L'isomère jaune au contraire traitée par un excès d'eau distillée bouillante laisse un résidu formé de parcelles jaunes qui ne cèdent plus rien à l'eau.

Je dis que l'eau n'a opéré qu'une séparation, en effet :

1° Si on dissout dans C⁶H⁶ ce résidu jaune, et le corps blanc que l'eau a abandonné par refroidissement (isomère blanc de Haber) et qu'on évapore à sec, on a un corps jaune $f = 106-108$ au lieu de 107 pour le corps point de départ ;

2° Par la même méthode que ci-dessus on peut faire varier le point de fusion de façon continue en variant la teneur en résidu jaune ;

3° L'isomère jaune de Haber n'a pas les caractères d'un corps pur ; il ne fond pas brusquement et on peut par plu-

sieurs cristallisations dans C^6H^6 obtenir des cristaux jaunâtres fondant à 109^0-110^0 :

4° Si le corps jaune de Haber était un isomère pur il se transformerait en blanc par action de l'eau, et la coloration jaune devrait diminuer, or cette coloration s'accumule dans le résidu : si dans un même volume de solvant on dissout p gramme d'isomère jaune, d'autre part le résidu jaune provenant du traitement de p gramme d'isomère jaune cette dernière solution a une coloration égale aux $10/7$ de la première ;

5° Dans l'hydrogénation de l'isomère jaune de Haber la coloration disparaît à peu près aux $2/3$ de l'hydrogénation. On est à froid en milieu neutre, une isomérisation est improbable, l'isomère jaune n'est pas un corps pur.

De plus l'eau n'a accompli qu'une séparation par dissolution fractionnée.

ÉTUDE DU RÉSIDU JAUNE

L'eau n'accomplissant qu'une séparation nous pouvons l'effectuer sur le corps brut dans lequel le résidu jaune est plus abondant : 8 0/0 environ, et d'ailleurs identique à celui dont il est parlé ci-dessus.

Le résidu jaune n'a pas de point de fusion net : il suinte de 135^0 à 160^0 : une cristallisation dans l'alcool suivie d'une autre dans l'acétate d'éthyle donne des paillettes $f = 184-185$ qui forment au moins les $2/3$ du résidu et ressemblent beaucoup à la dipipéronalcétone.

Analyse :

Matière : 0 g. 2479 ; CO_2 : 0 g. 6439 ; H_2O : 0 g. 1026

	Trouvé	Calculé pour la dipipéronalcétone
C o/o . . .	70,83	70,80
H o/o . . .	4,59	4,35

HYDROGÉNATION DU RÉSIDU JAUNE

16 g. de résidu jaune sont ajoutés à 300 cm³ d'acétate d'éthyle, on hydrogène avec 8 g. de Pt peu actif. Si le corps était la dipipéronalcétone on aurait 2 lit. 5 à fixer. Vers le milieu de l'opération on observe un ralentissement, et après la fixation de 2 lit. 6 la réaction est extrêmement lente. Vers le milieu de l'hydrogénation le corps était entièrement passé en solution.

Dans le produit d'hydrogénation ni la distillation, ni la formation d'un dérivé bisulfite n'ont permis de penser qu'il y eût de la dihydropipéronalcétone : le résidu jaune n'est donc pas un isomère pipéronalcétone.

VITESSE D'HYDROGÉNATION

10 g. de résidu, 500 cm³ d'éther acétique. On opère en présence de 4 g. de Pt usagé. Si le corps était la dipipéronalcétone, on devrait fixer 1.500 cm³. Le corps n'est pas entièrement dissous mais vu l'agitation et la lenteur de l'hydrogénation on peut admettre que la solution est toujours saturée. d'ailleurs avant le milieu de l'hydrogénation la solution était complète.

cm ³ d'H fixés	Temps en minutes	Vitesse dans chaque intervalle
200	0	
400	4 1/3	0,045
700	11	0,045
800	13 1/6	0,046
900	15 2/3	0,040
1 200	26	0,029
1 400	34	0,025
1 600	43	0,018

Le résidu jaune se comporte comme la dipipéronalcétone.

Cryoscopie du corps brut.

Dans l'acide acétique on trouve 203, et 195 pour le corps blanc. Si on admet l'addition des effets dus au corps blanc. Si on admet l'addition des effets dus au corps blanc, et à une impureté dans la proportion de 8 o/o on trouve pour poids moléculaire moyen de celle-ci 366.

ACÉTOPHÉNONE

L'hydrogénation de cette cétone a été faite par M. Vavon qui a obtenu suivant le solvant soit l'éthylcyclohexane, soit le méthylphénylcarbinol. Pour préparer ce dernier il a fait usage de l'alcool aqueux.

J'ai hydrogéné l'acétophénone en présence de platine pur ou de platine fer. La différence habituelle entre les actions de ces deux catalyseurs ne se retrouve pas dans l'hydrogénation de cette cétone. Employant comme solvant l'éther acétique, l'usage du platine fer m'a donné en grosse partie l'éthylcyclohexane au lieu du méthylphénylcarbinol attendu.

L'acétate d'éthyle, en général, favorise plutôt la formation de carbure aux dépens de la fonction cétone; je n'ai pas recherché s'il existait un solvant dans lequel il fût possible de mettre plus nettement en évidence les différences d'action des deux platines.

Nous avons vu qu'habituellement le platine fer donne l'alcool correspondant à la cétone employée. Ici il ne donne toutefois pas le carbure correspondant à la cétone, carbure qui serait l'éthylbenzène; il n'y aurait opposition véritable avec les autres résultats obtenus que s'il se formait ce carbure.

D'après ce que nous savons l'hydrogénation simultanée de l'anneau aromatique augmente probablement l'instabilité de la molécule. D'ailleurs M. Vavon (*loc. cit.*) a montré que le méthylphénylcarbinol lui-même soumis à l'hydrogénation

en présence de platine donne aussi l'éthylcyclohexane, et qu'il en est ainsi, même si l'on éthérifie la fonction alcool.

QUINONE

Par certains caractères, ce corps se rattache aux cétones et j'ai joint son étude à celle des cétones aromatiques.

L'hydrogénation de la quinone donne l'hydroquinone, que le catalyseur soit du platine pur ou du platine fer.

Dans une expérience portant sur 10 g. de quinone dissous dans 100 g. d'acétate d'éthyle, j'ai employé 5 g. de platine pur. La quinone s'hydrogène avec une grande rapidité : 100 cm³ de gaz sont absorbés en 10 secondes, il y a échauffement du liquide.

Après absorption d'une molécule, soit ici 2 lit. 2, il y a une très grande diminution de la vitesse ; la solution primitivement jaune est décolorée. Le liquide distillé abandonne des cristaux d'hydroquinone fondant à 168° et réduisant le nitrate d'argent ammoniacal.

Avec le platine fer on obtient le même résultat.

Les atomes d'oxygène sont donc solidement fixés dans la quinone, malgré la grande facilité d'hydrogénation.

CHAPITRE IV

ALDÉHYDES

La différence d'action entre le platine pur et le platine fer est beaucoup moins marquée pour les aldéhydes que pour les cétones ; c'est beaucoup plus une question de degré. Dans les aldéhydes que j'ai hydrogénées, aucune ne m'a donné exclusivement, par le platine pur, le carbure correspondant. C'est surtout avec les termes déjà élevés de la série aliphatique que ce résultat est net. Par contre l'emploi du platine fer m'a fourni les alcools correspondants avec un rendement quantitatif.

Pour les aldéhydes aromatiques à part l'aldéhyde benzoïque, l'action du platine pur semble se confondre avec celle du platine fer.

Je n'ai pas essayé si parmi les solvants il s'en trouve pour lesquels la différence s'accuse, mais dans le cas de l'alcool par exemple elle est inappréciable. Ces résultats sont en accord avec ceux de M. Vavon qui a montré toute l'importance de la méthode de réduction à l'aide du noir de platine pour l'obtention des alcools aromatiques.

ALDÉHYDE ISOVALÉRIQUE

J'ai hydrogéné cette aldéhyde sans solvant.

Emploi du platine pur.

9 g. d'aldéhyde isovalérique fraîchement distillée sont hydrogénés en présence de 2 g. de platine pur. Une molécule de gaz correspondrait à 2 lit. 5. Il est fixé 1 lit.

Au début l'absorption de 100 cm³ de gaz exige 3 minutes. Le liquide pesant 6 g. est distillé; le distillat est recueilli dans un récipient refroidi. Il passe avant 30° un liquide paraissant être de l'isopentane; on sait que celui-ci bout à 24°; le liquide obtenu est extrêmement volatil. D'ailleurs on est conduit à admettre sa présence par la formation d'eau que l'on voit apparaître en poursuivant le fractionnement; cette eau est reconnue par le bleuissement du sulfate de cuivre anhydre.

La suite de la distillation donne l'aldéhyde isovalérique inaltérée et une quantité très faible d'alcool isoamylique passant à 129°-130° dont l'indice est $n_D^{20} = 1,407$ ce qui est d'accord avec les constantes de cet alcool. Tout le liquide distille à 130° il ne reste aucun résidu. Le liquide privé de pentane pesait 5 g. il y aurait donc eu formation de 1 g. de ce carbure.

Emploi du platine fer.

Dans ce cas il ne se fait que l'alcool isoamylique sans eau ni pentane.

Ayant pris 10 g. d'aldéhyde isovalérique fraîchement distillée je l'ai hydrogénée en présence de 3 g. de platine fer.

Une molécule de gaz correspond à 2 lit. 8.

L'absorption, au début, se fait à raison de 100 cm³ en 3 minutes.

Il y a fixation de 1 800 cm³ après quoi la vitesse est devenue très faible. L'opération est arrêtée et la liqueur soumise à la distillation en prenant soin de plonger dans un mélange réfrigérant le récipient condenseur.

On constate qu'il ne distille rien avant que la température ait atteint 92° point d'ébullition de l'aldéhyde mise en œuvre. La température monte finalement à 130° et il passe alors l'alcool attendu, le liquide distillant entièrement à cette température: il ne s'est pas fait de produit de condensation. On

recueille d'ailleurs à peu près la quantité théorique d'alcool isoamylique.

Les constantes sont :

$$n_D^{18} = 1,408 \qquad d_{18} = 0,814$$

RM trouvée : 26,67 ; calculée : 26,63

ŒNANTHOL

J'ai hydrogéné l'œnanthol en solution dans l'acide acétique afin de diminuer la viscosité du liquide. Le platine pur m'a fourni un mélange d'heptane normal et d'alcool heptylique, tandis qu'avec le platine fer j'ai obtenu exclusivement ce dernier.

Emploi du platine pur.

Voici une opération :

Oenanthol	15 g.
Acide acétique.	100 g.
Platine pur.	10 g.

Une molécule d'hydrogène correspond à 3 lit. 15. Au début la vitesse d'absorption est grande : 100 cm³ en 20 secondes. Après fixation de 3 lit. 7 l'opération est arrêtée. Le liquide est distillé sous pression un peu réduite (20 cm.) afin d'éviter l'éthérification de l'alcool heptylique par l'acide acétique sous l'action de la chaleur.

Il passe d'abord vers 40° un mélange d'eau et d'acide acétique contenant un troisième corps car le liquide recueilli se résout en deux couches. Cette première fraction est séparée on lui enlève l'acide acétique par un alcali et on sèche la couche surnageante sur le chlorure de calcium puis on la distille sur le sodium.

Le liquide passe à 97° sous 755 mm. c'est de l'heptane normal ainsi que le montrent ses constantes physiques :

$$n_D^{12} = 1,3900 \qquad d_{12} = 0,692$$

RM trouvée : 34,32 ; calculée : 34,26.

J'en ai obtenu 2 g. 5 distillant bien ; il a dû s'en former au moins 3 g. La distillation poursuivie montre la présence d'une petite quantité d'aldéhyde inaltérée qui est reconnue par la formation de sa combinaison bisulfitique. Enfin dans le résidu de distillation on élimine l'acide acétique en le saturant par une solution alcaline ; le liquide surnageant la solution, lavé, séché sur le sulfate de cuivre anhydre est l'alcool heptylique ainsi que le prouvent les nombres suivants :

$$n_D^{12} = 1,3960 \qquad d_{12} = 0,8332$$

RM trouvée : 35,67 ; calculée : 35,84.

Il distille à 77° sous 14 mm.

Emploi du platine fer.

J'ai réalisé une opération identique à la précédente au platine près :

Enanthol	15 g.
Acide acétique.	100 g.
Platine fer	8 g.

Au début 100 cm³ d'hydrogène sont absorbés en 50 secondes. Il est fixé 1 500 cm³ de gaz.

Le liquide est distillé sous 20 cm. en refroidissant le ballon condenseur dans un mélange réfrigérant.

Jusqu'à 70° il passe un liquide homogène, exclusivement formé d'acide acétique. En effet traité par une solution alcaline, ce liquide ne se trouble pas, il ne contient donc pas d'heptane.

Le résidu de distillation est traité par le bisulfite en présence d'éther pour enlever l'aldéhyde non hydrogénée.

La solution étherée, lavée, séchée, est distillée ; on en retire l'alcool heptylique bouillant à 77° sous 14 mm. que nous avons déjà rencontré. Il se mêle sans stries à un échantillon.

J'en trouve 6 g. 5, c'est-à-dire la quantité théorique.

Aldéhyde éthylique.

L'hydrogénation de cette aldéhyde dissoute dans l'acide acétique est très lente, et il ne semble pas que l'emploi du platine pur fournisse autre chose que l'alcool éthylique.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE

J'ai hydrogéné cette aldéhyde en solution dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle à l'aide de platine pur, de platine fer, de platine aluminium, de platine contenant de l'iridium.

Le platine pur donne partiellement du toluène mélangé de méthylcyclohexane et de l'alcool benzylique.

Ce dernier s'obtient seul par le platine fer. Il en est presque de même avec le platine aluminium.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE EN SOLUTION ALCOOLIQUE*Emploi du platine pur.*

J'ai employé les proportions suivantes :

Aldéhyde benzoïque. . . .	27 g.
Alcool absolu	100 g.
Platine pur	2 g.

Une molécule de gaz correspond à 6 litres. Au début la vitesse de fixation est de 100 cm³ en 3 minutes ; il est absorbé 900 cm³. L'opération est reprise avec 2 g. de platine du même lot, il est fixé 750 cm³. Le premier catalyseur ayant retrouvé son activité par exposition à l'air après lavage fixe à nouveau 650 cm³. En sept opérations il est absorbé 4 lit. 85 d'hydrogène.

Le liquide est distillé, l'alcool passe à 77°-77°5 sous 760 mm. en entraînant un corps insoluble dans l'eau.

En effet par addition d'eau cet alcool se trouble. Peu à peu la température monte à 78°5 et il passe l'alcool pur. La portion renfermant l'insoluble dans l'eau est traitée par un

excès d'eau. On recueille ainsi un liquide qui est séché sur le chlorure de calcium, puis distillé sur le sodium. Il passe à 109° ; c'est du toluène.

On sait d'ailleurs que l'alcool et le toluène donnent un mélange à point d'ébullition minimum passant à $76^{\circ}5$ sous la pression normale. Toutefois l'indice du carbure recueilli est $n_D^{24} = 1,482$, or, celui de toluène dans les mêmes conditions est $n_D^{24} = 1,493$.

Il est naturel de penser à la présence du méthylcyclohexane dont l'indice $n_D^{24} = 1,424$ explique l'abaissement observé. Admettant que le carbure obtenu est un mélange de toluène et de méthylcyclohexane il contiendrait d'après la valeur de l'indice, 14 o/o de ce dernier.

De toutes façons ce liquide contient du toluène, c'est-à-dire que pour cette fraction la fonction aldéhyde seule a été transformée en carbure; il n'y a donc pas eu attaque de la fonction aldéhyde uniquement à la faveur de l'hydrogénation du noyau.

Le résidu après départ du solvant est fractionné dans le vide; il contient de l'aldéhyde benzoïque inaltérée et de l'alcool benzylique; enfin il reste un léger résidu, soluble dans la potasse, qui est de l'acide benzoïque formé par oxydation de l'aldéhyde au cours des manipulations. Le mélange d'aldéhyde et d'alcool benzylique est traité par le bisulfite de sodium en présence d'éther. On extrait par distillation de la solution étherée, lavée et séchée, l'alcool benzylique distillant à 93° - 94° sous 12 mm. mais paraissant contenir une certaine proportion d'alcool cyclohexylbenzylique ainsi que le montre l'indice du produit $n_D^{15} = 1,529$ (alcool benzylique $n_D^{15} = 1,445$, alcool cyclohexylbenzylique $n_D^{15} = 1,463$); ce dernier alcool serait toutefois en trop faible quantité pour être séparé, il bout à 82° sous 11 mm. Le liquide obtenu est bien alcoolique, il attaque le bromure d'éthylmagnésium

avec dégagement gazeux. Son mode d'obtention, son point d'ébullition le désignant bien comme l'alcool benzylique.

J'ai obtenu environ 2 g. 5 du mélange des carbures. Cela correspond à plus de 1 500 cm³ d'hydrogène sur les 4 lit. 8 fixés.

Emploi du platine fer.

Ici nous ne trouvons pas de carbures et il se forme l'alcool benzylique seul. Ayant pris par exemple :

Aldéhyde benzoïque.	13 g.
Alcool absolu.	50 g.
Platine fer.	5 g.

J'ai fixé la quantité théorique d'hydrogène : 3 litres. Au début la vitesse d'absorption est de 100 cm³ en 2 minutes. Le liquide est ensuite soumis à la distillation avec un bon rectificateur. L'alcool passe à 78°-78°5 et les premières portions traitées par un excès d'eau ne donnent pas de trouble comme dans le cas du platine pur ; il ne s'est pas fait de carbure.

On constate après départ de l'alcool que le seul corps présent est l'alcool benzylique, il distille à 93° sous 11 mm.

Ses constantes confirment son identité.

$$n_D^{17} = 1,544 \qquad d_{17} = 1,049$$

RM trouvée : 32,50 ; calculée : 32,55.

Le résultat obtenu avec le platine fer qui donne une réaction unique s'oppose nettement à celui que donne le platine pur.

Emploi du platine aluminium.

Les proportions ont été les suivantes :

Aldéhyde benzoïque	10 g.
Alcool absolu	90 g.
Platine aluminium	2 g.

Il a été fixé 750 cm³ l'opération poursuivie avec 3 g. de

platine neuf du même lot permet l'absorption de 1 750 cm³ soit en tout 2 lit. 5 soit légèrement plus d'une molécule qui correspond à 2 lit. 25 seulement. La vitesse d'hydrogénation dans la seconde partie de la réaction est 100 cm³ en 3 minutes 30 secondes.

A la distillation l'alcool dissolvant passe à 78° toutefois par l'eau il donne un léger trouble, et son indice $n_D^{19} = 1,3629$ au lieu de 1,360 pour l'alcool pur fait penser à la présence de carbure, en très faible quantité toutefois. Le résidu de distillation de l'alcool, traité par le bisulfite de sodium en présence d'éther, donne une quantité négligeable de dérivé bisulfitique. De la solution étherée, après lavage, séchage, et distillation, l'on retire l'alcool benzylique qui est caractérisé par ses constantes physiques.

Ici, sauf la fixation d'hydrogène légèrement supérieure au volume théorique on a l'alcool correspondant à l'aldéhyde presque quantitativement.

Emploi du platine contenant de l'iridium.

6 g. d'aldéhyde benzoïque en solution dans 20 g. d'alcool absolu sont hydrogénés en présence de 1 g. de noir de platine contenant 10 o/o d'iridium. La fixation a lieu lentement : 300 cm³ à l'heure.

Il y a absorption de 800 cm³ au lieu des 1 350 représentant une molécule. A la distillation l'alcool n'entraîne que des traces de carbure insignifiantes. L'action de ce catalyseur rappelle tout à fait celle du platine aluminium.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE EN SOLUTION DANS L'ACÉTATE D'ÉTHYLE

Nous trouvons ici les mêmes différences que dans le cas de l'alcool.

Connaissant les produits qui prennent naissance, je ne me suis pas attaché à les isoler, mais j'ai étudié l'hydrogénation en fixant sur une quantité connue d'aldéhyde une molécule

d'hydrogène et en dosant l'aldéhyde restante par le bisulfite de sodium. Si celui-ci donne un précipité c'est que l'hydrogène n'a pas servi qu'à faire l'alcool benzylique.

Emploi du platine pur.

10 g. d'aldéhyde benzoïque en solution dans 100 g. d'acétate d'éthyle pur sont traités par l'hydrogène en présence de 8 g. de platine pur.

Il est fixé 2 l. 25 d'hydrogène (une molécule). L'éther acétique est chassé, et le résidu repris à l'éther est agité avec du bisulfite de sodium.

Au bout de 2 jours on recueille 7 g. 5 de précipité qui, eu égard à sa formule correspond à 3 g. 7 d'aldéhyde non hydrogénée.

Nous voyons que le platine pur est loin de transformer quantitativement l'aldéhyde benzoïque en alcool benzylique. La solution étherée fournit cet alcool benzylique dont l'identité se démontre par comparaison avec un échantillon. Tout le produit distille à 94° sous 12 mm. ce qui prouve l'unité du corps.

L'emploi du platine pur fournit donc seulement des carbures et de l'alcool benzylique. Il ne se fait pas d'aldéhyde hexahydrobenzoïque car l'aldéhyde régénérée de la combinaison bisulfitique présente l'indice $n_D^{40} = 1,5458$ qui est celui de l'aldéhyde benzoïque pure; l'aldéhyde cyclohexylbenzoïque a un indice beaucoup plus faible.

Emploi du platine fer.

Dans l'opération précédente le remplacement du platine pur par un poids égal de platine fer conduit exclusivement à l'obtention d'alcool benzylique. Après fixation sur les 10 g. d'aldéhyde de 2 l. 25 d'hydrogène, soit une molécule, l'acétate d'éthyle est distillé, il passe anhydre comme il l'était auparavant à 76°-77°.

Le résidu dissout dans l'éther et traité par le bisulfite de

sodium ne donne que quelques flocons de combinaisons bisulfite de l'aldéhyde benzoïque, ce qui montre que toute celle-ci est disparue par la fixation d'une molécule d'hydrogène. Il s'est fait de l'alcool benzylique distillant à point fixe.

Emploi du platine aluminium.

Ce catalyseur donne un résultat intermédiaire entre les deux précédents. Ainsi 8 g. d'aldéhyde étant dissous dans 80 cm³ d'acétate d'éthyle sont hydrogénés en présence de 5 g. de platine aluminium. La molécule de gaz est de 1850 cm³, il a été fixé 2.100 cm³. On passe en solution éthérée et traite par le bisulfite qui ne donne aucun précipité. Toutefois il y eut formation de produits d'hydrogénation poussée puisque nous avons fixé plus d'une molécule.

Si l'opération avait été arrêtée après absorption de une molécule exactement, il serait resté au plus 1 g. d'aldéhyde.

L'aldéhyde benzoïque est donc un exemple net de la possibilité de changer le résultat de l'hydrogénation par adjonction au platine de certaines matières.

ALDÉHYDE ANISIQUE

Ici encore les résultats varient beaucoup suivant le catalyseur employé, mais dans un sens différent de ce que nous avons constaté jusqu'ici. Le platine pur ne fournit presque que l'alcool; le platine fer donne, outre ce dernier, un produit semblant identique à celui que M. Vavon a obtenu dans certaines de ses hydrogénations de l'aldéhyde anisique.

J'ai employé comme solvant l'acétate d'éthyle.

Emploi du platine pur.

Acétate d'éthyle 80 g. ; aldéhyde anisique 10 g. ; platine pur 8 g.

La molécule d'hydrogène correspond ici à 1 750 cm³.

Après fixation d'une molécule l'opération est arrêtée. L'acétate d'éthyle est distillé et le résidu repris à l'éther est traité par le bisulfite. On constate la formation d'un précipité pesant 3 g. qui correspond donc à 1 g. 7 d'aldéhyde non hydrogéné.

La solution éthérée donne facilement de l'alcool anisique distillant à 136° sous 12 mm.

Emploi du platine fer.

Les 8 g. de platine pur de l'expérience précédente sont remplacés par 12 g. de platine fer; 100 cm³ d'hydrogène se fixent en 20 secondes et il y a absorption de la quantité théorique d'hydrogène : 1 750 cm³.

On ne constate pas la présence d'aldéhyde anisique inaltérée comme dans l'expérience précédente, par contre à la distillation, on trouve, outre l'alcool anisique, une forte proportion d'un corps distillant vers 230° sous 12 mm., c'est-à-dire à une température plus élevée que l'alcool anisique.

M. Vavon ⁽¹⁾ a déjà rencontré ce corps et a montré qu'il résultait de l'union de deux molécules d'aldéhyde avec fixation simultanée de 2 molécules d'hydrogène; il ne serait toutefois pas alcool.

Nous voyons que la différence d'action des deux catalyseurs platine pur ou ferrique est beaucoup moins marquée chez les aldéhydes aromatiques que chez les cétones; elle est très nette cependant.

(1) *Ann. Chim.*, 1914 (9), 1, 157.

CHAPITRE V

HYDROGÈNATION DE FORMES ÉNOLIQUES

On sait que certaines aldéhydes et cétones présentent le phénomène de tautomérisation et se trouvent sous deux formes ; l'équilibre qui existe entre les deux tautomères peut être représenté pour les cétones par :



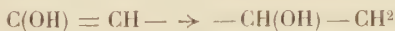
et pour les aldéhydes par



Parmi les cétones jouissant de cette propriété on peut mentionner l'acétylacétate d'éthyle, l'oxalacétate d'éthyle, l'acétylacétone.

Il était intéressant de comparer les résultats de l'hydrogénation par le platine des deux formes tautomères d'un même corps.

A priori on peut s'attendre à ce que la forme énolique par fixation d'une molécule d'hydrogène sur la double liaison entre les deux atomes de carbone donne l'alcool secondaire.



de la même façon que les doubles liaisons éthyléniques donnent une simple liaison



Quant à l'hydrogénation de la forme cétonique, il se peut qu'elle donne également l'alcool secondaire par ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène.



il peut se faire aussi qu'elle fournisse le carbure avec formation d'eau par enlèvement de l'oxygène dont les liaisons avec le carbone étant en jeu au moment de la réaction la solidité de fixation paraît moindre



Si nous voulons distinguer entre ces deux explications il faudra employer un platine susceptible de remplacer la fonction cétone par la fonction carbure, c'est-à-dire le platine pur.

Nous sommes donc amenés à étudier l'hydrogénation de formes énoliques en présence de platine pur.

J'ai d'abord pris l'acétylacétate d'éthyle dont nous avons vu déjà l'hydrogénation de la forme cétone ; ensuite l'oxalacétate d'éthyle ; enfin l'acétylacétone.

Pour ces deux derniers corps j'ai rapproché l'action du platine pur et du platine fer pour les opposer. On ne peut pas conclure par ce procédé que l'alcool soit fourni par l'énol ou par la cétone, les deux donnent le même résultat : formation des carbures avec le platine pur.

ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE

L'équilibre à considérer est le suivant :



La forme énolique a été préparée par distillation suivant les indications de KH Meyer ⁽¹⁾.

L'éther acétylacétique est lavé plusieurs fois à l'eau, puis séché sur le sulfate de sodium anhydre. Il est ensuite distillé sous pression réduite en rejetant le premier tiers. On recueille le deuxième tiers qui est redistillé et dont on conserve la moitié constituant le cœur de distillation. Ces dis-

(1) *Ber. d. ch. G.*, 1920, 53, 1410 et 1921, 54, 579.

tillations doivent être faites soigneusement et le liquide recueilli dans des ballons très propres, afin d'éviter l'introduction de catalyseurs gênants par la suite.

L'observation de la température de distillation n'est d'ailleurs pas un moyen de suivre le fractionnement : l'éther acétylacétique passe lentement à $47^{\circ}5$ sous 12 mm, et jusqu'à 70° dans le cas d'une distillation rapide. Même en distillant très lentement je n'ai pu faire passer l'éther acétylacétique au-dessous de 47° .

D'autre part le produit ainsi distillé est fortement enrichi en émol.

L'indice de l'éther d'équilibre étant $n_D^{10} = 1,4235$ le distillat a pour indice après 1 h. 1/2 de séjour dans le ballon : $n_D^{10} = 1,4442$ ce qui d'après les tableaux de K. Meyer (*loc. cit.*) correspond à 85 % d'émol.

On sait d'ailleurs que l'émol est plus volatil que la forme cétonique et a un indice plus élevé.

Une fois obtenu un tel liquide riche en émol, il reste à lui appliquer la distillation fractionnée sous pression très réduite. On emploie un appareil en quartz inspiré de celui de K. Meyer (*loc. cit.*) formé d'un ballon à distillation à long col ; l'appareil rectificateur en quartz également est formé d'un fil de 4 mm. de diamètre enroulé en hélice de 25 mm. de pas tracée sur une baguette, le tout entrant assez juste dans le col du ballon.

Celui-ci est bouché par un capuchon de verre rodé extérieurement de manière à ce que les produits condensés ne refluent pas.

Le tube latéral du ballon à distiller est en communication avec un ballon à long col en quartz. Il n'y a ni rentrée d'air, ni thermomètre dont le verre pourrait par son alcalinité provoquer la tautomérisation de l'éther.

La distillation ayant lieu sous très basse pression donc à basse température, le liquide riche en émol subit une vraie distillation fractionnée sans isomérisation.

Le produit qui distille est condensé par un mélange réfrigérant; il passe autour de 0° sous 1/2 mm.

J'ai obtenu ainsi de l'acétylacétate d'éthyle d'indice $n_D^{10} = 1,4458$, soit à 93 o/o d'énol; les indices ont été mesurés au réfractomètre de Pulfrich, et ramenés à la température de 10° pour laquelle on possède les tableaux par la formule de K. Meyer :

$$n_D^{10} = n_D^{10+x} + 0,000423 x$$

Un tel liquide est en état d'équilibre instable; de faibles influences suffisent pour que très rapidement il redonne l'éther acétylacétique courant qui contient 7,5 o/o d'énol (K. Meyer).

Cela est retardé si, comme le recommande cet auteur et Dieckmann, on ajoute à l'énol une trace d'acide oxalique: par exemple un grain à peine perceptible à 50 cm³ d'éther.

Dans ces conditions l'éther titrait encore 83 o/o d'énol au bout de 14 heures ($n_D^{10} = 1,4431$).

Remarque.

Avant de procéder à l'hydrogénation de l'énol obtenu, il y a lieu de s'assurer que le platine employé n'est pas catalyseur d'isomérisation. J'ai mis 5 g. environ d'énol à 85 o/o ($n_D^{10} = 1,44425$) dans un tube à essai en quartz avec 1 g. de noir de platine pur.

Après 1/2 heure de séjour pendant laquelle le mélange fut agité de temps en temps le liquide avait un indice: $n_D^{10} = 1,4420$ correspondant à 81 o/o d'énol.

Le liquide non soumis à l'action du platine avait l'indice: $n_D^{10} = 1,4425$ correspondant à 82 o/o d'énol environ.

Sous réserve que dans l'hydrogénation le platine se comporte de même, ce sera sur l'énol que portera l'hydrogénation, et non sur l'éther d'équilibre.

Hydrogénation.

L'énol à 92 o/o est versé dans un matras à long col en quartz dans lequel se trouve le noir de platine pur. Le récipient est fermé par un bouchon de liège percé de deux trous ; dans l'un est un tube de quartz qui amène l'hydrogène, l'autre est bouché par une baguette de quartz ; il sert pour la circulation des gaz dans l'appareil. L'agitation est faite de telle manière que le liquide n'arrive pas au contact du bouchon.

Une opération a porté sur 29 g. d'énol en présence de 8 g. de platine pur. Une molécule d'hydrogène correspond à 5 lit. 35 ; il a été fixé 81,55 sans que la réaction fut achevée.

Au début 100 cm³ se fixent en 3 minutes 1/2 ; au bout de 1 heure, il s'était fixé 3 lit. 05. La vitesse ayant diminué notablement j'ai laissé entrer un peu d'air dans l'appareil ; dans la suite l'absorption est plus rapide : 100 cm³ se fixent en 2 minutes 5 secondes.

Au bout de 2 heures, 6 lit. 25 d'hydrogène étaient absorbés. Après fixation de 8 lit. 55 l'opération est arrêtée, le liquide essoré pèse 22 g., il est soumis à la distillation. Sous 10 mm. il passe avant 30°, 16 g. de liquide un peu aqueux, ce qui pour les 29 g. de départ correspond à 21 g. Or, en supposant qu'il ne se soit fait que du butyrate d'éthyle, il devrait y en avoir 21 g., soit 2/4 g. en comptant l'eau formée.

Nous avons bien ainsi du butyrate d'éthyle comme l'indiquent ses constantes : séché sur le sulfate de cuivre anhydre il bout à 120° sous 750 mm.

$$n_D^{20} = 1,3930$$

$$d_{20} = 0,8757$$

$$RM = 31,61 ; \text{calculée } 31,59.$$

Le résidu de la distillation du butyrate d'éthyle contient de l'éther acétylacétique. Il distille de 50° à 70° sous 10 mm., colore le perchlorure de fer.

Il semble y avoir cependant un peu de β -oxybutyrate

d'éthyle mais en quantité trop faible pour être isolé pur et caractérisé

Une heure après la fin de l'hydrogénation, l'éther de départ titrait encore 85 o/o d'énol $n_D^{40} = 1,4439$, ainsi l'hydrogénation de la forme énol de l'acétylacétate d'éthyle donne le butyrate d'éthyle à 90 o/o au moins.

OXALACÉTATE D'ÉTHYLE

Ce corps existe aussi sous les formes cétoniques et énoliques



et à l'équilibre sans solvant la forme énolique est de beaucoup prépondérante ; on sait que l'éther oxalacétique décompose le carbonate de sodium en solution aqueuse, et peut être titré par la potasse en présence de phthaléine.

Ce corps n'étant pas très fluide je l'ai mélangé à son volume d'éther pour l'hydrogéner.

La quantité d'énol correspondant à l'équilibre n'est guère modifiée ; on peut s'en rendre compte de la façon suivante :

M. Meyer a montré (*Ber.*, 1914, 47, 826) que si l'on connaît pour un corps les pourcentages d'énols dans divers solvants, on peut en conclure pour un autre corps les pourcentages d'énols dans ces mêmes solvants, si l'on connaît le pourcentage pour l'un d'eux.

Soient $E_1E_2K_1K_2$ les concentrations d'énols et de cétone pour deux corps 1 et 2 dans un solvant ; E'_1, E'_2, K'_1, K'_2 , les mêmes nombres pour un second solvant, on a :

$$\frac{E_1}{K_1} : \frac{E'_1}{K'_1} = \frac{E_2}{K_2} : \frac{E'_2}{K'_2}$$

Appliquons cela aux éthers acétylacétique et oxalacétique en solution dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Pour le cas de l'acétylacétate d'éthyle dans l'alcool absolu, il y a 12 o/o d'énol environ, c'est-à-dire que $\frac{E_1}{K_1} = 0,13$; dans l'éther il y a 30 o/o d'énol $\frac{E_1}{K_1} = 0,43$. Or pour l'éther oxalacétique dans l'alcool il y a 50 o/o d'énol $\frac{E_2}{K_2} = 1$; il en résulte $\frac{E'_2}{K'_2} = 3,3$, c'est-à-dire que dans l'éther, l'oxalacétate d'éthyle sera à 79 o/o d'énol.

Ceci s'entend de solutions suffisamment diluées (1 o/o par exemple) pour que le chiffre d'énol reste constant. Pour des solutions concentrées le pourcentage d'énol est d'abord celui du corps sans solvant; l'éther oxalacétique dans ces conditions est à 88 o/o d'énol ⁽¹⁾. Comme nous prenons une solution à plus de 50 o/o, elle contiendra bien surtout la forme énolique.

L'éther oxalacétique a été préparé à partir de sa combinaison cuprique, puis distillé sous très basse pression. Il passe à 71° sous 0 mm. 4.

Hydrogénation.

1° Emploi du platine pur.

16 g. d'oxalacétate d'éthyle sont mélangés à 15 cm³ d'éther anhydre. On emploie 8 g. de noir de platine pur; une molécule d'hydrogène correspond à 2 lit. 05.

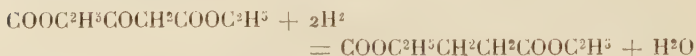
L'absorption de gaz est rapide au début : 100 cm³ en 1 minute 45 secondes, mais assez vite le catalyseur est annihilé : après fixation de 1 800 cm³ il faut 24 minutes pour fixer 100 cm³. L'opération est arrêtée après fixation de 2 650 cm³; le liquide est séché sur le sulfate de sodium anhydre, l'éther oxalacétique étant aisément saponifiable.

L'hydrogénation est reprise plus tard avec le même platine

✓ (1) K. MEYER, *Ber. d. ch. G.*, 1912, 45, 2843.

régénéré à l'air; il est fixé 600 cm³ soit en tout 3 250 dont les 100 derniers en 1 heure.

Je considère l'hydrogénation comme terminée, le liquide est séché puis distillé. Après départ de l'éther on a une fraction qui passe à 56° sous 0 mm. 3 et qui rectifiée à nouveau distille à 55° sous la même pression. C'est du succinate diéthylique formé d'après la réaction :



ainsi que l'indiquent les constantes physiques de ce corps

$$n_{\text{D}}^{15,5} = 1,4224 \quad d_{13,5} = 1,041; \text{RM} = 42,51; \text{calculée} : 42,34$$

j'en trouve 6 g.

Ensuite passe à 75° sous 1/3 mm. un liquide qui est rectifié et possède les constantes :

$$n_{\text{D}}^{15} = 1,4364 \quad d_{13} = 1,132$$

ce sont celles du malate diéthylique



C'est l'alcool secondaire correspondant à la cétone. Il y en a environ 5 g. Il ne reste pas d'éther oxalacétique dont le point d'ébullition est légèrement inférieur à celui du malate diéthylique et l'indice beaucoup plus fort. D'ailleurs les proportions des corps obtenus sont d'accord à peu près avec la quantité d'hydrogène fixé qui exige 8 g. 5 de succinate et 6 g. 5 de malate diéthylique pour les 16 g. de départ.

Nous voyons que l'hydrogénation de l'oxalacétate d'éthyle donne les deux produits possibles en quantités comparables; elle confirme que l'hydrogénation de la double liaison énolique ne donne pas exclusivement l'alcool secondaire. Toutefois notre résultat expérimental serait en accord avec l'hypothèse d'une vitesse d'hydrogénation de la forme cétonique grande par rapport à celle de la forme énolique, l'équilibre entre cétone et énol étant supposé atteint à chaque instant. Mais le résultat de l'hydrogénation de l'acétylacétone n'autorise pas une telle supposition.

2° *Emploi du platine fer.*

Afin de montrer la différence d'action des platines pur et fer, j'ai hydrogéné l'oxalacétate d'éthyle à l'aide du platine fer dans les conditions précédentes. J'ai obtenu ainsi le malate diéthylique quantitativement ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante.

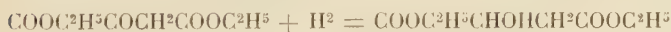
16 g. d'oxalacétate d'éthyle additionnés de 15 cm³ d'éther ordinaire sont traités par l'hydrogène en présence de 8 g. de platine fer.

Une molécule d'hydrogène correspond à 2 lit. 05. Il est fixé 2 lit. 1 d'hydrogène; les derniers 100 cm³ demandent 45 minutes; au début 100 cm³ de gaz sont absorbés en 2 minutes; la vitesse est comparable à celle que l'on observe avec le platine pur.

Le liquide séparé du catalyseur est distillé. Après départ de l'éther le fractionnement est poursuivi sous pression réduite. Il ne passe rien avant 72° sous 1/4 mm. température à laquelle distille le malate diéthylique que nous avons déjà rencontré, et dont les constantes physiques démontrent l'identité :

$$n_D^{20} = 1,4340 \quad d_{20} = 1,128; \text{RM} = 43,85; \text{calculée} : 43,86$$

La réaction est uniquement :



ACÉTYLACÉTONE

L'équilibre céto-énolique est ici :



pour l'acétylacétone sans solvant il correspond à 83 o/o d'énol (K. Meyer ⁽¹⁾, Knorr ⁽²⁾).

⁽¹⁾ Ber., 1921, 54, 579.

⁽²⁾ Ber., 1911, 44, 2771.

*Hydrogénation de l'acétylacétone.**1° Emploi du platine pur.*

J'ai hydrogéné l'acétylacétone sans solvant. Le produit avait été rectifié soigneusement et bouillait à 131°-132° sous 750 mm.

Les produits dont on peut attendre la présence sont :

N pentane $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$ $E = 36^0$

méthyl-n-propylcétone $\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$ $E = 102^0$

Alcool amylique $\text{CH}^3\text{CHOHCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$ $E = 119^0$

$\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CHOHCH}^3$ $E = 176^0-177^0$

$\text{CH}^3\text{CHOHCH}^2\text{CHOHCH}^3$ $E = 197^0$ (98° sous 12 mm.)

corps dont nous rappelons les points d'ébullition.

Voici un exemple d'opération :

Acétylacétone	50 g.
Platine pur.	10 g.

La molécule d'hydrogène correspond à 12 litres. J'ai fixé 13 lit. 8. La vitesse assez grande d'abord décroît lentement :

Cm ³ fixés	Temps pour fixer 100 cm ³
—	—
100	2 minutes
4.200	7 minutes

Si à ce moment on aère le platine par agitation du liquide contenant en suspension le catalyseur, au contact de l'air, après avoir chassé l'hydrogène, l'hydrogénation reprise s'effectue à une vitesse accrue :

Cm ³ fixés à nouveau	Temps pour fixer 100 cm ³
—	—
100	1 minute 30 secondes
2 600	8 minutes 15 secondes

On peut ainsi augmenter la quantité d'hydrogène fixée sans changer de catalyseur. Il s'ajoute toutefois à la fatigue du noir de platine par manque d'oxygène, une fatigue permanente qui oblige à arrêter l'opération.

Le catalyseur est séparé après un refroidissement préalable du liquide pour éviter des pertes de produits volatils possibles (pentane).

On recueille 41 g. Ce liquide est soumis à la distillation, on recueille le distillat dans un mélange réfrigérant. Il passe à 35° une première fraction que l'on sépare. Vers 80° distille ensuite un liquide contenant de l'eau; peu à peu celle-ci étant passée la température s'élève jusqu'à 130°. On a ainsi une deuxième fraction.

Enfin, distillant sous 15 mm., on recueille une quantité importante d'acétylacétone. En dernier lieu un léger résidu, pesant 2 g., distille à 73°-74° sous 15 mm. et se montre identique à la cétone alcool secondaire $\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CHOHCH}^3$, car cette dernière et le produit obtenu se mélangent sans stries, d'ailleurs ses constantes physiques démontrent son identité.

$$n_D^{17} = 1,428 \qquad d_{17} = 0,967$$

RM : 27,13 ; calculée : 26 8°.

La première fraction est formée de pentane normal; en effet, après rectification sur le sodium le liquide distille à 36° et possède les constantes de ce carbure :

$$n_D^{15} = 1,364 \qquad d_{15} = 0,635$$

RM trouvée : 25,31 ; calculée : 25,12.

Cette portion pèse 4 g., il y correspond 5 lit. 3 d'hydrogène.

La fraction 80°-130° séchée sur le sulfate de sodium anhydre est rectifiée.

Il passe encore vers 80° une petite quantité d'un mélange hétérogène contenant de l'eau, puis le thermomètre se fixe vers 102°, ce qui indique la présence de méthylpropylcétone.

Ces fractions, après séjour sur le sulfate de cuivre anhydre donnent un liquide qui distille bien à 102° et présente les constantes de la méthylpropylcétone :

$$n_D^{25} = 1,389 \quad d_{25} = 0,800$$

RM trouvée : 25,40 ; calculée : 25,30.

Ce qui dans la portion 80° - 130° passe au-dessus de 102° est en faible quantité, et dans la distillation je n'ai pas observé de tendance à un palier vers 120° qui eût correspondu à la présence d'alcool amylique secondaire. S'il en est formé c'est donc en très petite quantité.

La température monte régulièrement et rapidement à 130° , et cette portion traitée par le bisulfite de sodium ne laisse pas de résidu.

Enfin la portion distillée à 30° sous 15 mm. contient exclusivement de l'acétylacétone.

Nous voyons donc que l'hydrogénation de l'acétylacétone sans solvant en présence de platine pur donne surtout le pentane normal et la méthylpropylcétone, avec une faible proportion de la cétone alcool secondaire.

2^o *Emploi du platine fer.*

J'ai hydrogéné l'acétylacétone sans solvant, de manière à réunir les mêmes conditions que dans l'expérience précédente, à la nature du platine près. Voici une opération :

Acétylacétone	40 g.
Platine fer	8 g.

L'absorption d'hydrogène est rapide au début : 100 cm³ en 65 secondes ; après 4 litres il faut 5 minutes 20 secondes.

Après fixation de 6 litres d'hydrogène la vitesse est très faible, l'opération est arrêtée. Elle est reprise avec un échantillon de platine du même lot, après séparation du catalyseur devenu inactif. Il est fixé à nouveau 6 litres d'hydrogène.

Le catalyseur est séparé : le liquide qui filtre passe

coloré en rouge, alors que dans l'hydrogène il restait incolore.

Cette coloration rouge est due à l'acétylacétonate ferrique ; en effet, si à une partie du liquide on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué, la coloration rouge disparaît et dans la solution aqueuse on peut mettre en évidence l'ion ferrique (par contre, il n'y a pas d'ion ferreux).

Sous l'influence de l'oxygène de l'air, sans doute par catalyse oxydante du noir de platine, et en présence d'acétylacétone, les composés du fer présents dans le platine sont transformés en acétylacétonate ferrique ; l'acétylacétone donne, en effet, des dérivés métalliques avec une grande facilité. Cela ne se produit que lorsque le fer peut passer à l'état ferrique ce qui est impossible pendant l'hydrogénation, et il ne semble pas se faire d'acétylacétonate ferreux d'ailleurs non mentionné dans la littérature.

Le liquide est distillé ; il passe une très petite quantité d'eau accompagnant un corps bouillant vers 120° qui paraît être l'alcool amylique secondaire. Par défaut de matière, je n'ai pu faire la réfraction moléculaire, mais l'indice du corps $n_D^{20} = 1,407$ est celui du méthylpropylcarbinol.

D'ailleurs, M. Vavon a montré qu'il s'en formait dans l'hydrogénation de l'acétylacétone en présence de noir de platine (*loc. cit.*).

La suite de la distillation fournit de l'acétylacétone inaltérée distillant vers 132°, on la sépare. La température s'élève ensuite et on ne recueille que quelques gouttes de liquide jusqu'à 160°.

La distillation est alors poursuivie sous pression réduite, il passe un peu de liquide jusqu'à ce que le thermomètre indique 99°-100° sous 11 mm. et se fixe. Le distillat alors recueilli est fractionné à nouveau. On en retire une tête de distillation peu abondante, et une portion bouillant à 98° sous 11 mm. qui est le glycol produit dans l'hydrogénation des deux fonctions cétones : $\text{CH}^3\text{CHOHCH}^2\text{CHOHCH}^3$.

En effet ses constantes l'indiquent :

$$n_D^{17} = 1,4350 \qquad d_{17} = 0,960$$

RM : 28,33 ; calculée : 28,16.

Les diverses portions distillées entre l'acétylacétone et le glycol permettent, par fractionnement sous 10 mm. de séparer un corps bouillant à 68°, qui est la cétone alcool secondaire provenant de l'hydrogénation d'une seule fonction cétone : $\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CHOHCH}^3$, ainsi que le montrent ses constantes physiques :

$$n_D^{20} = 1,4265 \qquad d_{20} = 0,966$$

RM : 27,08 ; calculée : 26,82.

J'ai fait le dérivé bisulfite de ce composé, ce qui démontre qu'il possède une fonction cétone, et j'ai achevé de le caractériser en formant sa phénylhydrazone par action directe de la phénylhydrazine. Recristallisé dans l'alcool ce dérivé fond à 101° (102°-103° Claisen).

Ce sont les seuls corps retirés du produit de la réduction.

Ainsi l'hydrogénation de l'acétylacétone en présence de platine-fer donne en grosse majorité le glycol correspondant, une certaine quantité de la cétone alcool secondaire, et très peu d'alcool amylique secondaire.

3° *Emploi du platine aluminium.*

L'emploi de ce catalyseur dans l'hydrogénation de l'acétylacétone fournit des résultats comparables à ceux que donne le platine pur.

Voici une opération :

Acétylacétone	25 g.
Platine aluminium	4 g. 5

Il se fixe 2 lit. 3 d'hydrogène en 2 heures. Au début 100 cm³ de gaz sont absorbés en 2 minutes. A la distillation on constate la formation d'eau et corrélativement de pentane en petite quantité, de méthylpropylcétone, d'alcool amylique

secondaire. On ne trouve, par contre, pas de glycol correspondant à l'acétylacétone.

Ces résultats s'expliquent comme nous allons le voir : à la fin de la distillation on constate une cristallisation dans le ballon.

Les cristaux contiennent de l'aluminium, car traités par l'acide chlorhydrique à l'ébullition ils donnent un peu de chlorure d'aluminium dont on peut précipiter l'alumine par l'ammoniaque. Ils sont vraisemblablement constitués par de l'acétylacétonate d'aluminium. De toutes manières l'aluminium est enlevé au noir de platine et cela explique le comportement du catalyseur qui agit alors comme du platine pur. Le succès dans le cas du fer tient à ce que durant l'hydrogénation le fer est à l'état ferreux et soit que l'acétylacétonate ferreux ne se forme pas, ou parce qu'il est insoluble, le fer ne passe pas en solution.

Nous pouvons, en passant, remarquer que le comportement du platine aluminium apporte une forte présomption qu'il n'existe pas de degré inférieur d'oxydation de l'aluminium.

CHAPITRE VI

ESSAI DE THÉORIE DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS

Voyons s'il est possible de rattacher les phénomènes décrits à d'autres déjà connus. Je me bornerai à comparer le platine pur et le platine fer entre eux, les autres catalyseurs semblant présenter les propriétés de ce dernier simplement à un moindre degré.

Remarquons tout d'abord que le noir de platine obtenu par réduction à l'aide du formol n'est pas un composé défini chimiquement. Il a été démontré, en effet, qu'il contient, si bien lavé qu'il soit, des composés carbonés, ainsi que le prouve la formation de gaz carbonique lorsqu'on le calcine.

Dès lors, pour expliquer les différences entre les modes d'action du platine pur et du platine fer, il n'y a que deux hypothèses possibles :

1^o Ou bien la préparation du catalyseur en présence de chlorure ferrique conduit à un composé entièrement différent de celui que j'appelle noir de platine pur ; par exemple, il se pourrait (je fais là une supposition toute gratuite) que la présence de fer empêchât une réduction aussi profonde que celle qui a lieu pour le platine pur.

On aurait dans le platine fer et le platine pur deux catalyseurs dont la nature serait différente, et dont il serait logique d'attendre des résultats également différents.

2^o Ou bien la présence du fer ne se traduit que par la formation d'un de ses composés incorporé intimement au noir de platine. Le catalyseur platine fer serait du noir de platine pur intimement mélangé à un composé du fer.

Nous allons examiner successivement ces deux hypothèses.

Dans le premier cas, les deux platines n'auront vraisemblablement pas la même puissance d'hydrogénation ; ou encore l'activité de l'hydrogène au contact de chacun d'eux sera différente.

On doit donc pouvoir faire avec l'un des platines, des hydrogénations impossibles avec l'autre : de nombreuses expériences seraient encore nécessaires pour pouvoir conclure avec certitude ; mais je n'ai pas rencontré jusqu'ici de corps dont l'hydrogénation ne se fasse que par un seul des deux catalyseurs.

Remarquons que le moins puissant d'entre eux serait probablement le platine fer dont l'action est plus mesurée.

Effectivement l'hydrogénation en présence de ce dernier catalyseur des alcools du type :



en alcools correspondant cyclohexaniques, a l'air pénible : alors que par le platine pur, l'opération, bien que difficile, se réalise, comme nous l'avons vu, en donnant toutefois deux corps.

Il y a là des expériences à reprendre ; remarquons néanmoins que dans tous les autres cas les vitesses de fixation d'hydrogène sont comparables en particulier pour le benzène que les deux catalyseurs transforment en cyclohexane.

Examinons maintenant la seconde hypothèse :

Elle conduit à distinguer deux parties dans l'action du platine : celle du noir de platine supposé sans fer, et celle du composé du fer.

Ce noir de platine supposé sans fer, nous pouvons l'admettre identique au noir de platine pur (autrement nous retombons sur la première hypothèse) ; donc si son action sur les cétones n'est pas identique à celle du noir de platine pur, c'est qu'il n'agit pas sur les cétones seules. Nous sommes donc conduit à admettre l'existence d'une sorte de combinaison temporaire entre le corps à hydrogéner et le

composé ferrique. Cela est alors à rapprocher de l'existence pour certaines cétones et aldéhydes de dérivés métalliques.

J'ai tenté l'hydrogénation de quelques-uns de ces dérivés métalliques, sans résultat.

C'est ainsi que dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle, j'ai pris le dérivé sodé dissous dans l'alcool, le dérivé cuprique dissous dans l'acétate d'éthyle; ils n'ont pas fixé l'hydrogène en présence de platine pur.

Pour l'acétylacétone le dérivé aluminique en solution dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle se comporte de même, bien que le platine pur employé transforme facilement le benzène en cyclohexane.

Pour le dérivé ferrique le résultat a été différent.

Une solution de 2 g. d'acétylacétonate ferrique dans l'acétate d'éthyle a fixé 250 cm^3 d'hydrogène en présence de 3 g. de platine pur.

Au début 100 cm^3 sont fixés en 8 minutes; la vitesse décroît. De plus, la liqueur primitivement rouge devient jaune et il se dépose une poudre brune qui enrobe le catalyseur; si l'on abandonne l'ensemble à l'air, après le départ de l'hydrogène, la solution reprend sa couleur primitive en même temps que le précipité brun disparaît peu à peu, mais toutefois non entièrement. Il s'est vraisemblablement produit l'acétylacétonate ferreux, insoluble et facilement oxydable.

La formation de ce corps n'exigerait que 70 cm^3 de gaz, mais il y a simultanément mise en liberté d'une molécule d'acétylacétone qui s'hydrogène ensuite et dont le départ explique le reste de précipité brun.

Il est ainsi démontré que les dérivés métalliques cétoniques à l'état de combinaisons définies ne peuvent pas s'hydrogéner par le noir de platine en dérivés alcooliques.

D'autre part, nous avons vu dans le cours de ce travail que l'hydrogénation de l'acétylacétone par le platine aluminique est troublée parce que l'alumine se dissout dans le

liquide; qu'avec cette même cétone, après hydrogénation à l'aide de platine ferrique, l'action de l'air fait passer le fer en solution; il semble que le composé métallique adjoint au platine soit apte à entrer facilement en réaction.

Dès lors, on peut penser que dans l'hydrogénation des aldéhydes ou des cétones à l'aide du platine fer, il y a formation entre celles-ci et le composé du fer adjoint au platine, sinon d'une combinaison définie non hydrogénable, du moins d'un complexe transitoire qui alourdit la molécule et diminue sa labilité, en sorte que l'entrée de l'hydrogène s'effectue sans pouvoir amener de gros changements.

Aussitôt après, le complexe se détruit avec libération de ses constituants, dont la partie métallique peut donc recommencer à jouer son rôle.

Dans le cas du platine silice dont l'effet n'est différent de celui du platine pur que pour les cétones à forme énolique, on peut mettre en avant l'alcalinité du silicate de sodium.

Cette théorie explique aussi le fait bien démontré au cours de ce travail, que dans l'obtention, à l'aide du platine pur, de produits d'hydrogénation plus avancés que les alcools, ceux-ci ne sont pas le stade intermédiaire.

De toutes façons, que l'on adopte l'une ou l'autre des deux explications envisagées, par l'adjonction de fer au platine, tout se passe comme si le composé à hydrogéner avait une stabilité accrue.

Par contre, le platine pur permet d'étudier la labilité d'un composé et, par exemple, ce catalyseur doit être employé pour se rendre compte de l'influence du solvant sur le résultat de la fixation d'hydrogène.

Je dois enfin parler des conclusions de Carothers et Adams (*Journ. of Amer. Ch. Soc.*, 1923, 45, p. 971) à la suite de leurs expériences récentes.

Ces auteurs appliquant leurs catalyseurs à l'hydrogénation des aldéhydes constatent que le platine devient rapidement inactif et exige plusieurs réactivations par l'oxygène pour

pouvoir terminer les réductions. L'addition d'une minime quantité de fer sous forme de chlorure ferrique ou mieux de chlorure ferreux augmente la vitesse de réduction ; toutefois, il y aurait un optimum et pour de plus fortes quantités de fer l'aldéhyde benzoïque fournit entre autre du toluène.

Le fer présent, suivant l'opinion de ces savants, empêcherait l'oxygène nécessaire à l'activité du platine d'être enlevé aussi vite par l'hydrogène, d'où l'inutilité des réactivations.

D'après cette conclusion, si l'on traite par l'hydrogène un poids déterminé d'une aldéhyde, il doit se fixer plus d'hydrogène en présence de platine fer qu'en présence du même poids de platine pur.

Ce n'est pas ce que j'ai observé dans le cas de l'œnanthol en solution dans l'acide acétique. Il se fixe alors davantage d'hydrogène en présence de platine pur.

Il en est de même pour l'acétylacétate d'éthyle pur ou en solution dans l'éther ou l'hexane, et l'o-anisylacétone en solution dans l'acide acétique, tandis que pour la pipéronylcétone, en présence de platine fer l'absorption est plus importante.

Peut-être doit-on remarquer que Carothers et Adams opèrent en solution aqueuse (ils ajoutent le chlorure ferrique en solution) et l'on sait l'influence du solvant sur l'orientation de la réaction ainsi que l'a montré M. Vavon. Mais chose probablement beaucoup plus importante, ils opèrent en solution acide (chlorhydrique par réduction de FeCl^3 en FeCl^2 ou même par hydrolyse de celui-ci).

Ces intéressantes expériences ne sont donc pas rigoureusement comparables à celles faisant l'objet du présent mémoire, d'autant que le catalyseur est préparé d'une façon entièrement différente de celle de Löw. Toutefois, elles confirment la nécessité d'une définition très précise du catalyseur, particulièrement au point de vue des impuretés du platine.

L'explication des faits observés que donnent Carothers et

Adams est basée sur l'existence de deux degrés d'oxydation du fer, elle ne saurait être exacte dans le cas de l'aluminium dont on ne connaît qu'un oxyde. Cependant, le platine aluminium m'a donné des résultats comparables à ceux du platine fer.

APPENDICE

J'ai eu l'occasion au cours de ce travail d'employer assez fréquemment la distillation sous une pression réduite à une fraction de millimètre.

J'ai constaté que la différence entre les points d'ébullition des corps étudiés sous 15 mm. et sous $1/5$ de mm. est de l'ordre de 60° . La pression était mesurée par la longueur de l'espace obscur proche de la cathode, dans un tube en dérivation sur la canalisation de vide et dans lequel on envoyait la décharge d'une bobine d'induction. La longueur de l'espace obscur étant n mm., on admettait pour valeur de la pression $1/n$ mm.

L'abaissement ainsi obtenu pour le point d'ébullition est précieux, car il permet souvent l'emploi d'une colonne à rectification tout en diminuant l'action de la chaleur sur le corps.

Pour les séparations délicates on calorifugeait soigneusement la colonne de l'appareil distillatoire qui était chauffé par un bain de paraffine dont la température pouvait être très constante, ce résultat était obtenu par l'emploi d'un régulateur à gaz précis. On pouvait ainsi, connaissant par une première opération la température de distillation du corps cherché, en priver presque entièrement le mélange. Il suffisait de régler la température du bain pour que le produit

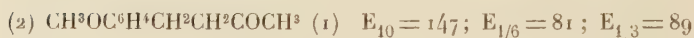
distille très lentement (quelques gouttes par minute) ce que la calorifugation très soignée permettait.

L'hydrogène employé était contenu dans un gazomètre à eau, gradué, en communication avec l'appareil à hydrogèner installé sur une machine à secousses.

J'ai compté la molécule pour 24 litres, ce qui tient à peu près compte de la tension de la vapeur d'eau et de la dilatation pour la température ordinaire.

Les produits nouveaux obtenus au cours de ce travail sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

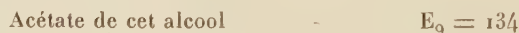
o-anisylacétone



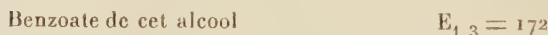
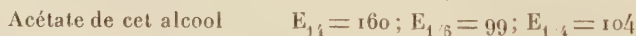
o-méthoxy-4-phénylbutanol-2



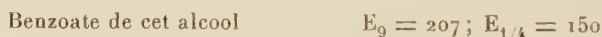
o-méthoxy-4-cyclohexylbutanol-2



p-méthoxy-4-phénylbutanol-2



p-méthoxy-4-cyclohexylbutanol-2



p-méthoxy-cyclohexylbutane



(3-méthoxy-4-oxy)-4-phénylbutanol-2 $C^6H^3(CH^2CH^2CHOHCH^3)(OCH^3)(OH)$ (1, 3, 4) $E_{15} = 192$; $E_{1,6} = 132$; $E_{1,4} = 138$ Diacétate de cet alcool $F = 46$ $E_{1,4} = 143$ Benzoate de la fonction phénol $F = 84$ $E_{1,4} = 198$ *(3,4-diméthoxy)-4-phénylbutanol-2* $C^6H^3(CH^2CH^2CHOHCH^3)(OCH^3)^2$ (1, 3, 4) $E_{1,5} = 125$

Acétate de cet alcool

 $E_{1,3} = 132$ *(3,4-dioxyméthylène)-4-phénylbutanol-2* $C^6H^3(CH^2CH^2CHOHCH^3)(CH^2O)^2$ (1, 3, 4) $E_{10} = 168$; $E_{1,3} = 120$

Acétate de cet alcool

 $E_{1,2} = 125$

Benzoate de cet alcool

 $E_{13} = 245$

CONCLUSIONS

Dans ce travail j'ai étudié l'influence de certaines impuretés du catalyseur, sur le résultat de l'hydrogénation des cétones et des aldéhydes à l'aide du noir de platine.

1° J'ai montré que les cétones donnent facilement le carbure correspondant en présence de noir de platine pur, alors qu'en présence de platine fer il se fait l'alcool.

2° J'ai étudié à ce point de vue toute une classe de cétones dont j'ai préparé les alcools inconnus jusqu'ici.

3° Pour deux d'entre elles j'ai étudié l'hydrogénation par le platine pur, ce qui m'a fourni quelques corps nouveaux.

4° J'ai montré que l'hydrogénation des formes énoliques des cétones donne le même résultat que celui obtenu avec les formes cétoniques.

5° J'ai montré que, à un moindre degré, il y a pour les aldéhydes un phénomène du même ordre que pour les cétones.

6° J'ai précisé la préparation du catalyseur et en particulier les précautions à prendre pour réaliser un noir de platine donnant au maximum l'effet platine pur.

7° J'ai expliqué à l'aide des faits courants dans l'étude des colloïdes, la nature des opérations effectuées dans la préparation du catalyseur.

8° Sans prendre parti, dans l'état actuel de la question, j'ai émis, sur la nature des faits exposés, deux théories susceptibles de vérifications.

Je prie M. Lespieau, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, où ces recherches ont été effectuées, d'agréer l'hommage de ma profonde reconnaissance pour ses conseils judicieux et ses bienveillants encouragements.

ragements, ainsi que ma respectueuse gratitude pour les facilités de travail que j'ai trouvées dans son laboratoire.

Qu'il me soit permis d'adresser à M. Péchard, directeur-adjoint du Laboratoire, mes remerciements pour ses précieux conseils concernant la difficile question des métaux du platine. Je lui dois aussi la disposition de quantités importantes de chloroplatinate de potassium pur préparé par lui-même. J'ai pu, de cette manière, avoir un catalyseur type présentant toutes garanties.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Application de la théorie des quanta
aux phénomènes chimiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 décembre 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur de l'Académie,

MAURELLET.

